

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-332787

(43)Date of publication of application : 19.11.1992

(51)Int.Cl. C09K 11/06
C09K 11/00
H05B 33/14

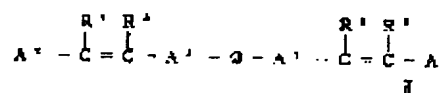
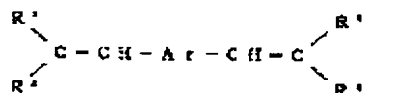
(21)Application number : 03-104284 (71)Applicant : IDEMITSU KOSAN CO LTD
(22)Date of filing : 09.05.1991 (72)Inventor : MATSUURA MASAHIDE
SHOJI HIROSHI
KUSUMOTO TADASHI

(54) ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an element having a light emitting layer composed of a compound assuming light emission of specific blue to bluish green and an adhesive layer composed of a metallic complex of 8-hydroxyquinoline (derivative) and capable of improving luminous homogeneity and suppressing deterioration of initial brightness.

CONSTITUTION: The objective element having a light emitting layer composed of a compound, expressed by formula I (R1 to R4 are H, 1-6C alkyl, 1-6C alkoxy, 7-8C aralkyl, etc.), the formula A-Q-B (A and B are monofunctional group obtained by removing one H from the compound expressed by formula I; Q is bifunctional group cutting a conjugated system) or formula II [A1 is (substituted) 6-20C arylene or bifunctional aromatic heterocyclic group; A2 is (substituted) 6-20C aryl or monofunctional aromatic heterocyclic group; R5 and R6 are H, (substituted) 6-20C aryl, cyclohexyl, etc.] and assuming light emission of blue, greenish blue to bluish green and an adhesive layer, composed of a metallic complex of 8-hydroxyquinoline (derivative) and having a smaller thickness than that of the light emitting layer.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-332787

(43) 公開日 平成4年(1992)11月19日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 K 11/06	Z	6917-4H		
11/00	F	6917-4H		
H 0 5 B 33/14		8815-3K		

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 29 頁)

(21) 出願番号 特願平3-104284

(22) 出願日 平成3年(1991)5月9日

(71) 出願人 000183646

出光興産株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

(72) 発明者 松浦 正英

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株式会社内

(72) 発明者 東海林 弘

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株式会社内

(72) 発明者 楠本 正

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株式会社内

(74) 代理人 弁理士 大谷 保

(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子

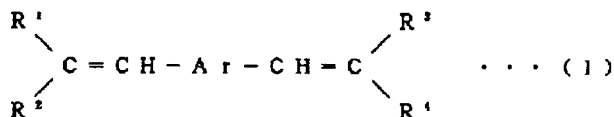
(57) 【要約】

【目的】 発光層と陰極の付着度について鋭意検討した結果、発光層と陰極との間に付着性を向上する層（接着層）を設けることにより発光色を変化させず、つまり、接着層は発光に直接寄与せず、発光均一性及び発光効率*

*が向上する素子を開発すること。

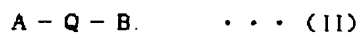
【構成】 陽極／発光層／接着層／陰極、もしくは陽極／正孔注入層／発光層／接着層／陰極の順に積層してなり、該発光層が一般式 (I)

【化1】



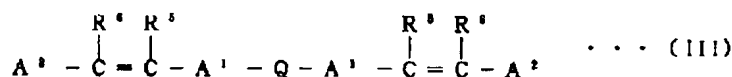
一般式 (II)

【化2】



※又は一般式 (III)

【化3】



で表され、かつ、青、緑青もしくは青緑の発光を呈する化合物からなり、該接着層が8-ヒドロキシキノリン又はその誘導体の金属錯体からなるとともに、その厚さが

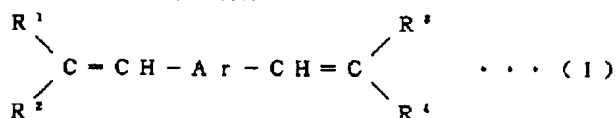
前記発光層の厚さより薄いことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

1

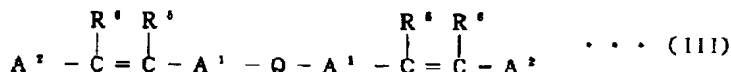
2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 陽極／発光層／接着層／陰極、もしくは陽極／正孔注入層／発光層／接着層／陰極の順に積層し*



(式中、 $R^1 \sim R^4$ はそれぞれ水素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数7～8のアラルキル基、置換あるいは無置換の炭素数6～18のアリール基、置換あるいは無置換のシクロヘキシル基、置換あるいは無置換の炭素数6～18のアリールオキシ基、炭素数1～6のアルコキシ基を示す。ここで、置換基は炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数7～8のアラルキル基、炭素数6～18のアリールオキシ基、炭素数1～6のアシル基、炭素数1～6のアシルオキシ基、カルボキシル基、ステリル基、炭素数6～20のアリールカルボニル基、炭素数6～20のアリールオキシカルボニル基、炭素数1～6のアルコキシカルボニル基、ビニル基、アニリノカルボニル基、カルバモイル基、フェニル基、ニトロ基、水酸基あるいはハロゲンを示す。これらの置換基は単一でも複数でもよい。また、 $R^1 \sim R^4$ は同一でも、また互いに異なってもよく、 R^1 と R^2 および R^3 と R^4 は互いに置換している基と結合して、置換あるいは※



(式中、 A^1 は置換あるいは無置換の炭素数6～20のアリーレン基又は二価の芳香族複素環式基を示す。結合位置はオルト、メタ、パラのいずれでもよい。 A^2 は置換あるいは無置換の炭素数6～20のアリール基又は一価の芳香族複素環式基を示す。 R^5 及び R^6 はそれぞれ、水素原子、置換あるいは無置換の炭素数6～20のアリール基、シクロヘキシル基、一価の芳香族複素環式基、炭素数1～10のアルキル基、炭素数7～20のアラルキル基又は炭素数1～10のアルコキシ基を示す。なお、 R^5 、 R^6 は同一でも異なってもよい。ここで、置換基とは、単一置換の場合、アルキル基、アリールオキシ基、アミノ基又は置換基を有するもしくは有しないフェニル基である。 R^5 の各置換基は A^1 と結合して、飽和もしくは不飽和の五員環又は六員環を形成してもよく、同様に R^6 の各置換基は A^2 と結合して、飽和もしくは不飽和の五員環又は六員環を形成してもよい。また、 Q は、共役を切る二価基を表す。) で表され、かつ、青、緑青もしくは青緑の発光を呈する化合物からなり、該接着層が8-ヒドロキシキノリン又はその誘導体の金属錯体からなるとともに、その厚さが前記発光層の厚さより薄いことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

*てなり、該発光層が一般式 (I)

【化1】

※は無置換の飽和五員環又は置換あるいは無置換の飽和六員環を形成してもよい。 Ar は置換あるいは無置換の炭素数6～20のアリール基を表わし、単一置換されていても、複数置換されていてもよく、また結合部位は、オルト、パラ、メタいずれでもよい。但し、 Ar が無置換フェニレンの場合、 $R^1 \sim R^4$ はそれぞれ炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数7～8のアラルキル基、置換あるいは無置換のナフチル基、ビフェニル基、シクロヘキシル基、アリールオキシ基より選ばれたものである。) 、一般式 (II)

【化2】



(式中、 A 及び B は、それぞれ上記一般式 (I) で表される化合物から1つの水素原子を除いた一価基を示し、同一であっても異なってもよい。また、 Q は共役系を切る二価基を示す。) 又は一般式 (III)

【化3】

【0001】

30 【発明の詳細な説明】

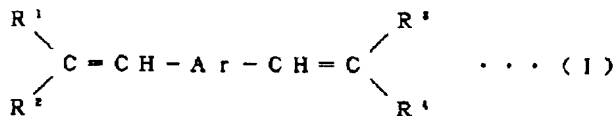
【産業上の利用分野】 本発明は有機エレクトロルミネッセンス素子に関し、詳しくは発光均一性を向上させ、初期輝度低下を抑制する有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

【0001】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 エレクトロルミネッセンス素子 (EL素子) は、自己発光のため視認性が高く、また、完全固体素子であり、耐衝撃性に優れるという特徴を有していることから、現在、無機・有機化合物を用いたいろいろな素子が提案され、かつ、実用化が試みられている。これらの素子のうち、有機EL素子は印加電圧を大幅に低下させることができるので、各種材料・素子の開発が進められている。前記有機EL素子の構成については、陽極／発光層／陰極を基本構成として、発光性能向上のため、正孔注入層や電子注入層を必要に応じて設ける構成が知られている。このような素子構成において陰極は発光層との付着性が十分でなければならない。この付着性が十分でない場合、機械的強度が低下し、発光不均一や特に悪い場合に無発光領域を生じる。さらに、発光面内の負荷が不均一にな

り、このため、劣化を促進し寿命を短くする要因となり、実用化への問題点となる。

【0002】従来、電子注入層や正孔障壁層を必要に応じて発光層と陰極の間に設ける技術が知られている。これらの技術は特に、後者の層を設ける場合は、発光層とのエネルギーレベルの違いにより決定するものであり、この概念に従う材料でなければならない。例えば、「発光層の第一酸化電位より0.1V以上大きな第一酸化電位を有する正孔阻止層（正孔障壁層）を発光層と陰極の間に設ける」（特開平2-195683公報）技術が挙げられる。特開平2-195683公報及び特開平2-255788公報においても、上記概念に基づき正孔障壁層として8-ヒドロキシキノリン誘導体を用いられているが、青系統での発光効率が0.3（lm・W⁻¹）とまだ低いものである。一方、特願平2-242669公報、特願平2-279304公報に記載されている材料を発光層に用いた場合、青系統の高輝度の発光を得ることができ、今後、フラットパネルディスプレイ等のフルカラー化に向けての有効な材料として挙げることができる。*



【0006】（式中、R¹～R⁴はそれぞれ水素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数7～8のアラルキル基、置換あるいは無置換の炭素数6～18のアリール基、置換あるいは無置換のシクロヘキシル基、置換あるいは無置換の炭素数6～18のアリールオキシ基、炭素数1～6のアルコキシ基を示す。ここで、置換基は炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数7～8のアラルキル基、炭素数6～18のアリールオキシ基、炭素数1～6のアシル基、炭素数1～6のアシルオキシ基、カルボキシル基、スチリル基、炭素数6～20のアリールカルボニル基、炭素数6～20のアリールオキシカルボニル基、炭素数1～6のアルコキシカルボニル基、ビニル基、アニリノカルボニル基、カルバモイル基、フェニル基、ニトロ基、水酸基あるいはハロゲンを示す。これらの置換基は単一でも複数でもよい。また、R¹～R⁴は同一でも、また互いに異なってもよく、R¹とR²およびR³とR⁴は互いに置換している基と結合して、置換あるいは無置換の飽和五員環又は置換あるいは無置換

*しかし、これらの材料にて、前記のような陽極／発光層／陰極、陽極／正孔注入層／発光層／陰極といった構成にて素子化した場合、発光むらや無発光領域を生じることがあり、素子の寿命、微細加工等の実用化への問題点となっていた。

【0003】

【課題を解決するための手段】そこで、本発明者らは、従来のEL素子の持つ特性を維持しつつ、発光層と陰極の付着度について鋭意検討した結果、発光層と陰極との間に付着性を向上する層（接着層）を設けることにより発光色を変化させることなく、発光均一性及び発光効率の向上したEL素子が得られることを見出した。

【0004】本発明はかかる知見に基づいて完成したものである。すなわち本発明は、陽極／発光層／接着層／陰極、もしくは陽極／正孔注入層／発光層／接着層／陰極の順に積層してなり、該発光層が一般式（I）

【0005】

【化4】

※換の飽和六員環を形成してもよい。Arは置換あるいは無置換の炭素数6～20のアリール基を表わし、単一置換されていても、複数置換されていてもよく、また結合部位は、オルト、パラ、メタいずれでもよい。但し、Arが無置換フェニレンの場合、R¹～R⁴はそれぞれ炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数7～8のアラルキル基、置換あるいは無置換のナフチル基、ビフェニル基、シクロヘキシル基、アリールオキシ基より選ばれたものである。）、一般式（II）

【0007】

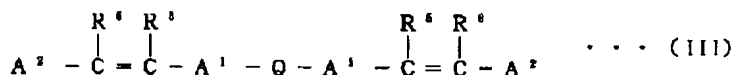
【化5】



【0008】（式中、A及びBは、それぞれ上記一般式（I）で表される化合物から1つの水素原子を除いた一価基を示し、同一であっても異なってもよい。また、Qは共役系を切る二価基を示す。）又は一般式（III）

【0009】

【化6】



【0010】（式中、A¹は置換あるいは無置換の炭素数6～20のアリール基又は二価の芳香族複素環式基を示す。結合位置はオルト、メタ、パラのいずれでもよい。A²は置換あるいは無置換の炭素数6～20のアリール基又は一価の芳香族複素環式基を示す。R⁵及びR⁶

はそれぞれ、水素原子、置換あるいは無置換の炭素数6～20のアリール基、シクロヘキシル基、一価の芳香族複素環式基、炭素数1～10のアルキル基、炭素数7～20のアラルキル基又は炭素数1～10のアルコキシ基を示す。なお、R⁵、R⁶は同一でも異なってもよく

い。ここで、置換基とは、単一置換の場合、アルキル基、アリールオキシ基、アミノ基又は置換基を有するもしくは有しないフェニル基である。R⁵の各置換基はA¹と結合して、飽和もしくは不飽和の五員環又は六員環を形成してもよく、同様にR⁶の各置換基はA²と結合して、飽和もしくは不飽和の五員環又は六員環を形成してもよい。また、Qは、共役を切る二価基を表す。)で表され、かつ、青、緑青もしくは青緑の発光を呈する化合物からなり、該接着層が8-ヒドロキシキノリン又はその誘導体の金属錯体からなるとともに、その厚さが前記発光層の厚さより薄いことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子を提供するものである。

【0011】本発明の有機EL素子は、上記のように陽極/発光層/接着層/陰極、もしくは陽極/正孔注入層/発光層/接着層/陰極の順に積層してなることを特徴とする。このEL素子における陽極としては、仕事関数の大きい(4eV以上)金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが好ましく用いられる。このような電極物質の具体例としてはAuなどの金属、CuI、ITO、SnO₂、ZnOなどの誘電性透明材料が挙げられる。該陽極は、これらの電極物質を蒸着やスパッタリングなどの方法により、薄膜を形成させることにより作製することができる。この電極より発光を取り出す場合には、透過率を10%より大きくすることが望ましく、また、電極としてのシート抵抗は数百Ω/□以下が好ましい。さらに膜厚は材料にもよるが、通常10nm~1μm、好ましくは10~200nmの範囲で選ばれる。

【0012】一方、陰極としては、仕事関数の小さい(4eV以下)金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが用いられる。このような電極物質の具体例としては、ナトリウム、ナトリウム-カリウム合金、マグネシウム、リチウム、マグネシウム/銅混合物、Al/(Al₂O₃)、インジウムなどが挙げられる。該陰極は、これらの電極物質を蒸着やスパッタリングなどの方法により、薄膜を形成させることにより、作製することができる。また、電極としてのシート抵抗は数百Ω/□以下が好ましく、膜厚は通常10nm~1μm、好ましくは50~200nmの範囲で選ばれる。なお、このEL素子においては、該陽極又は陰極のいずれか一方が透明又は半透明であることが、発光を透過するため、発光の取出し効率がよく好都合である。

【0013】次いで、上記EL素子における発光層としては、通常の発光層と同様、①注入機能(電圧印加時に、陽極又は正孔注入層より正孔を注入可能であり、かつ陰極又は電子注入層より電子を注入可能である。)、②輸送機能(正孔及び電子を電界の力により移動させることが可能である。)、③発光機能(正孔と電子の再結合の場を提供し、発光させることが可能である。)を有

するものである。この層の厚さは特に制限はなく、適宜状況に応じて選ぶことができ、好ましくは1nm~10μm、特に好ましくは、5nm~5μmである。この発光層の具体例としては、上記一般式(I)、一般式(II)又は一般式(III)で表わされる化合物が挙げられる。

【0014】ここで、一般式(I)中のR¹~R⁴は、前述の如く同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子、炭素数1~6のアルキル基(メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、イソペンチル基、i-ペンチル基、ネオペンチル基、イソヘキシル基)、炭素数1~6のアルコキシ基(メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等)、炭素数7~8のアラルキル基(ベンジル基、フェネチル基等)、炭素数6~18のアリール基(フェニル基、ピフェニル基、ナフチル基等)、シクロヘキシル基、炭素数6~18のアリールオキシ基(フェノキシ基、ピフェニルオキシ基、ナフチルオキシ基等)を示す。

【0015】また、R¹~R⁴は、これらに置換基の結合したものでもよい。即ち、R¹~R⁴は、それぞれ置換基含有フェニル基、置換基含有アラルキル基、置換基含有シクロヘキシル基、置換基含有ピフェニル基、置換基含有ナフチル基を示す。ここで、置換基は炭素数1~6のアルキル基、炭素数1~6のアルコキシ基、炭素数7~8のアラルキル基、炭素数6~18のアリールオキシ基、炭素数1~6のアシル基、炭素数1~6のアシルオキシ基、カルボキシル基、スチリル基、炭素数6~20のアリールカルボニル基、炭素数6~20のアリールオキシカルボニル基、炭素数1~6のアルコキシカルボニル基、ビニル基、アニリノカルボニル基、カルバモイル基、フェニル基、ニトロ基、水酸基あるいはハロゲンであり、複数置換されていてもよい。したがって、例えば、置換基含有アラルキル基は、アルキル基置換アラルキル基(メチルベンジル基、メチルフェネチル基等)、アルコキシ基置換アラルキル基(メトキシベンジル基、エトキシフェネチル基等)、アリールオキシ基置換アラルキル基(フェノキシベンジル基、ナフチルオキシフェネチル基等)、フェニル基置換アラルキル基(フェニルフェネチル基等)上記置換基含有フェニル基は、アルキル基置換フェニル基(トリル基、ジメチルフェニル基、エチルフェニル基など)、アルコキシ基置換フェニル基(メトキシフェニル基、エトキシフェニル基など)アリールオキシ基置換フェニル基(フェノキシフェニル基、ナフチルオキシフェニル基等)あるいはフェニル基置換フェニル基(つまり、ピフェニル基)である。また、置換基含有シクロヘキシル基は、アルキル基置換シクロヘキシル基(メチルシクロヘキシル基、ジメチルシクロヘキシル基、エチルシクロヘキシル基等)、アルコキシ基置換シクロヘキシル基(メトキシシクロヘキシル基、

7

エトキシシクロヘキシル基等)あるいはアリールオキシ基置換シクロヘキシル基(フェノキシシクロヘキシル基, ナフチルオキシシクロヘキシル基), フェニル基置換シクロヘキシル基(フェニルシクロヘキシル基)である。置換基含有ナフチル基は、アルキル基置換ナフチル基(メチルナフチル基, ジメチルナフチル基等), アルコキシ基置換ナフチル基(メトキシナフチル基, エトキシナフチル基等)あるいはアリールオキシ基置換ナフチル基(フェノキシナフチル基, ナフチルオキシナフチル基), フェニル基置換ナフチル基である。R¹ ~ R⁴ としては、上述したもののうち、それぞれ炭素数1~6のアルキル基, アリールオキシ基, フェニル基, ナフチル基, ビフェニル基, シクロヘキシル基が好ましい。これらは置換・無置換のいずれでもよい。また、R¹ ~ R⁴ は同一でも、また互いに異なってもよく、R¹ と R² および R³ と R⁴ は互いに置換している基と結合して、置換あるいは無置換の飽和五員環又は置換あるいは無置換の飽和六員環を形成してもよい。

【0016】一方、一般式(I)中のArは置換あるいは無置換の炭素数6~20のアリール基を表わし、置換あるいは無置換のフェニレン基, ビフェニレン基, p-テルフェニレン基, ナフチレン基, ターフェニレン基, ナフタレンジイル基, アントラセンジイル基, フェナントレンジイル基, フェナレンジイル基等のアリーレン基であり、無置換でも置換されていてもよい。又、メチリディン(=C=CH-)の結合位置はオルト, メタ, パラ等どこでもよい。但し、Arが無置換フェニレンの場合、R¹ ~ R⁴ は炭素数1~6のアルコキシ基, 炭素数7~8のアラルキル基, 置換あるいは無置換のナフチル基, ビフェニル基, シクロヘキシル基, アリールオキシ基より選ばれたものである。置換基はアルキル基(メチル基, エチル基, n-プロピル基, i-プロピル基, n-ブチル基, i-ブチル基, sec-ブチル基, t-ブチル基, イソペンチル基, t-ペンチル基, ネオペンチル

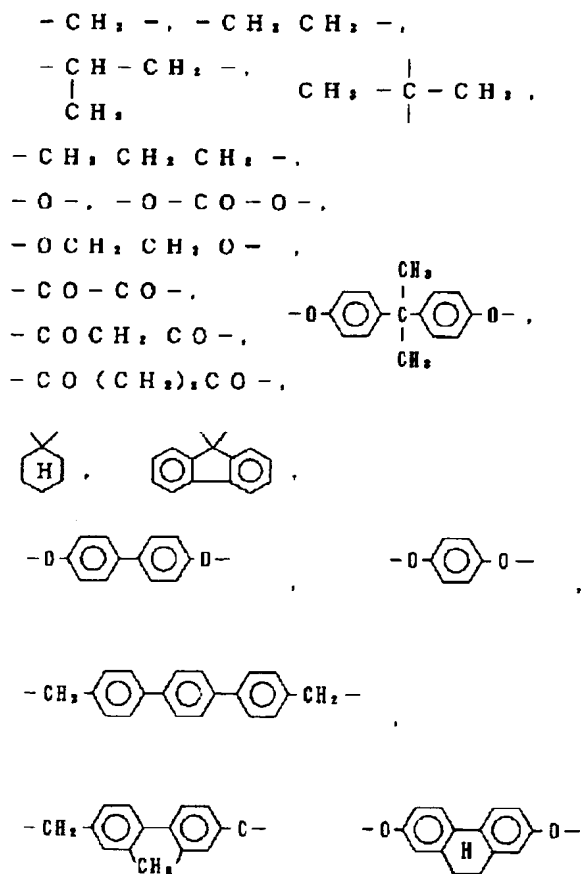
8

基, イソヘキシル基等), アルコキシ基(メトキシ基, エトキシ基, プロポキシ基, i-プロポキシ基, ブチルオキシ基, i-ブチルオキシ基, sec-ブチルオキシ基, t-ブチルオキシ基, イソペンチルオキシ基, t-ペンチルオキシ基), アリールオキシ基(フェノキシ基, ナフチルオキシ基等), アシル基(ホルミル基, アセチル基, プロピオニル基, ブチリル基等), アシロキシ基, アラルキル基(ベンジル基, フェネチル基等), フェニル基, 水酸基, カルボキシル基, アニリノカルボニル基, カルバモイル基, アリールオキシカルボニル基, メトキシカルボニル基, エトキシカルボニル基, ブトキシカルボニル基, ニトロ基, ハロゲンであり、単一置換でも複数置換されていてもよい。前記式(I)で表わされるジメチリディン芳香族化合物は、1分子中に2つのメチリディン(=C=CH-)単位を有し、このメチリディン単位の幾何異性によって、4通りの組み合わせすなわち、シス-シス, トランス-シス, シス-トランス及びトランス-トランスの組合わせがある。本発明の発光層は、それらのいずれのものであってもよいし、幾何異性体の混合したものであってもよい。特に好ましくは、全てトランス体のものである。また、上記置換基は、置換基の間で結合し、置換、無置換の飽和五員環又は六員環を形成してもよい。

【0017】一般式(II)におけるA及びBは、それぞれ上記一般式(I)で表される化合物から1つの水素原子を除いた一価基を示し、同一であっても異なってもよいものである。ここで、一般式(II)におけるQは共役系を切る二価基を示す。ここで共役とは、 π 電子の非局在性によるもので、共役二重結合あるいは不対電子または孤立電子対によるものも含む。Qについて具体的には、直鎖アルカンからH原子を1個ずつ除いた二価基、例えば、

【0018】

【化7】



【0019】等を表わしている。このように共役系を切る二価の基を用いる理由は、上記で示されるAあるいはB（即ち、一般式（I）の化合物）を、単独で本発明の有機EL素子として用いた場合に得られるEL発光色と、一般式（II）で表わされる化合物を本発明の有機EL素子として用いた場合に得られるEL発光色とが変わらぬようにする為である。つまり、一般式（I）又は一般式（II）で表わされる発光層が、短波長化あるいは長波長化したりすることはないようにするためである。また、共役系を切る二価基で接続するとガラス転移温度（T_g）は、上昇することが確認でき、均一なピンホールフリーの微結晶あるいはアモルファス性薄膜が得られることができ、発光均一性を向上させている。更に、共役系を切る二価基で結合していることにより、EL発光が長波長化することなく、また、合成あるいは精製が容易にできる長所を備えている。

【0020】また、一般式（III）中のA¹は炭素数6～20のアリーレン基、二価の芳香族複素環式基、A²は炭素数6～20のアリール基（フェニル基、ピフェニル基、ナフチル基等）、一価の芳香族複素環式基を示す。R⁵及びR⁶はそれぞれ、水素原子、置換あるいは無置換の炭素数6～20のアリール基、シクロヘキシル基、一価の芳香族複素環式基、炭素数1～10のアルキル基（メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル

基、n-ブチル基、i-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、イソペンチル基、t-ペンチル基、ネオペンチル基、イソヘキシル基等）、炭素数7～20のアラルキル基（ベンジル基、フェネチル基等）又は炭素数1～10のアルコキシ基（メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等）を示す。なお、R⁵、R⁶は同一でも異なってもよい。ここで、置換基とは、単一置換の場合、アルキル基、アリールオキシ基、アミノ基又は置換基を有するもしくは有しないフェニル基である。R⁵の各置換基はA¹と結合して、飽和もしくは不飽和の五員環又は六員環を形成してもよく、同様にR⁶の各置換基はA²と結合して、飽和もしくは不飽和の五員環又は六員環を形成してもよい。また、Qは、上記と同様に共役を切る二価基を表す。さらに、本発明において、上記の一般式（I）、一般式（II）又は一般式（III）で表わされる発光層は、CIE色度座標における青、緑青もしくは青緑の発光を呈する化合物であることが必要である。上記発光層の形成方法としては、例えば蒸着法、スピンコート法、キャスト法、LB法などの公知の方法により薄膜化することにより形成することができるが、特に分子堆積膜であることがより好ましい。ここで分子堆積膜とは、該化合物の気相状態から沈着され形成された薄膜や、該化合物の溶液状態又は液相状態から固体化され形成された膜のことであり、通常この分子堆積膜は

LB法により形成された薄膜(分子累積膜)とは、凝集構造、高次構造の相異や、それに起因する機能的な相異により区分することができる。また、該発光層は、特開昭59-194393号公報などに開示されているように、樹脂などの結着剤と該化合物とを溶剤に溶かして溶液としたのち、これをスピコート法などにより薄膜化し、形成することができる。このようにして形成された発光層の膜厚については特に制限はなく、適宜状況に応じて選ぶことができるが、好ましくは1nm~10μm、特に好ましくは5nm~5μmの範囲がよい。

【0021】このように本発明における発光層は、電界印加時に、陽極又は正孔注入層より正孔を注入することができ、かつ陰極又は電子注入輸送層より電子を注入することができる注入機能、注入した電荷(電子と正孔)を電界の力で移動させる輸送機能、電子と正孔の再結合の場を提供し、これを発光につなげる発光機能などを有している。なお、正孔の注入されやすさと、電子の注入されやすさには違いがあっても構わない。また、正孔と電子の移動度で表される輸送機能に大小があってもよいが、どちらか一方を移動することが好ましい。

【0022】次に、本発明における正孔注入層は、必ずしも本素子に必要なものではないが、発光性能の向上のため用いた方が好ましいものである。この正孔注入層としては、より低い電界で正孔を発光層に輸送する材料が好ましく、さらに正孔の移動度が $10^4 \sim 10^6$ ボルト/cmの電場で少なくとも 10^{-5} cm^2 ボルト・秒であれば尚好ましい。例えば、従来、光導伝材料において、正孔の電荷注入輸送材料として慣用されているものやEL素子の正孔注入層に使用される公知のものの中から任意のものを選択して用いることができる。

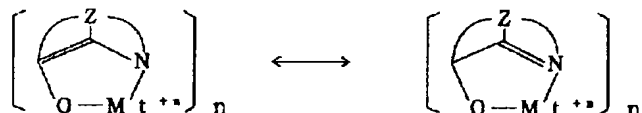
【0023】正孔注入層としては、例えばトリアゾール誘導体(米国特許第3,112,197号明細書等参照)、オキサジアゾール誘導体(米国特許第3,189,447号明細書等参照)、イミダゾール誘導体(特公昭37-16096号公報等参照)、ポリアリーラルカン誘導体(米国特許第3,615,402号明細書、同3,820,989号明細書、同3,542,544号明細書、特公昭45-5555号公報、同51-10983号公報、特開昭51-93224号公報、同55-17105号公報、同56-4148号公報、同55-108667号公報、同55-156953号公報、同56-36656号公報等参照)、ピラゾリン誘導体及びピラゾロン誘導体(米国特許第3,180,729号明細書、同4,278,746号明細書、特開昭55-88064号公報、同55-88065号公報、同49-105537号公報、同55-51086号公報、同56-80051号公報、同56-88141号公報、同57-45545号公報、同54-112637号公報、同55-74546号公報等参照)、フェニレンジアミン誘導体(米国特許第3,615,404号明細書、特公昭51-10105号公報、同46-3712号公報、同47-2

5336号公報、特開昭54-53435号公報、同54-110536号公報、同54-119925号公報等参照)、アリーラルアミン誘導体(米国特許第3,567,450号明細書、同3,180,703号明細書、同3,240,597号明細書、同3,658,520号明細書、同4,232,103号明細書、同4,175,961号明細書、同4,012,376号明細書、特公昭49-35702号公報、同39-27577号公報、特開昭55-144250号公報、同56-119132号公報、同56-22437号公報、西独特許第1,110,518号明細書等参照)、アミノ置換カルコン誘導体(米国特許第3,526,501号明細書等参照)、オキサゾール誘導体(米国特許第3,257,203号明細書などに記載のもの)、スチリルアントラセン誘導体(特開昭56-46234号公報等参照)、フルオレノン誘導体(特開昭54-110837号公報等参照)、ヒドラゾン誘導体(米国特許第3,717,462号明細書、特開昭54-59143号公報、同55-52063号公報、同55-52064号公報、同55-46760号公報、同55-85495号公報、同57-11350号公報、同57-148749号公報、特開平2-311591号公報等参照)、スチルベン誘導体(特開昭61-210363号公報、同61-228451号公報、同61-14642号公報、同61-72255号公報、同62-47646号公報、同62-36674号公報、同62-10652号公報、同62-30255号公報、同60-93445号公報、同60-94462号公報、同60-174749号公報、同60-175052号公報等参照)などを挙げることができる。さらに、正孔注入輸送材料としては、シラザン誘導体(米国特許第4950950号明細書)、ポリシラン系(特開平2-204996号公報)、アニリン系共重合体(特開平2-282263号公報)、また特願平1-211399号明細書で示された導電性高分子オリゴマー、特にチオフェンオリゴマーなどが挙げられる。

【0024】本発明においては、これらの化合物を正孔注入層として使用することができるが、次に示すポルフィリン化合物(特開昭63-2956965号公報などに記載のもの)及び芳香族第三級アミン化合物及びスチリルアミン化合物(米国特許第4,127,412号明細書、特開昭53-27033号公報、同54-58445号公報、同54-149634号公報、同54-64299号公報、同55-79450号公報、同55-144250号公報、同56-119132号公報、同61-295558号公報、同61-98353号公報、同63-295695号公報等参照)、特に該芳香族第三級アミン化合物を用いることが好ましい。

【0025】該ポルフィリン化合物の代表例としては、ポルフィン、1,10,15,20-テトラフェニル-21H,23H-ポルフィン銅(II)、1,10,15,20-テトラフェニル21H,23H-ポルフィン

亜銅(II), 5, 10, 15, 20-テトラキス(ベン
タフルオロフェニル)-21H, 23H-ポルフィン,
シリコンフタロシアニンオキsid, アルミニウムフタロ
シアニクロリド, フタロシアニン(無金属), ジリチ
ウムフタロシアニン, 銅テトラメチルフタロシアニン,
銅フタロシアニン, クロムフタロシアニン, 亜鉛フタロ
シアニン, 鉛フタロシアニン, チタニウムフタロシア
ニンオキsid, マグネシウムフタロシアニン, 銅オクタメ
チルフタロシアニンなどが挙げられる。また、該芳香族
第三級アミン化合物及びスチリルアミン化合物の代表例
としては、N, N, N', N'-テトラフェニル-4,
4'-ジアミノフェニル, N, N'-ジフェニル-N,
N'-ジ(3-メチルフェニル)-4, 4'-ジアミノ
ビフェニル(TPDA), 2, 2-ビス(4-ジ-*p*-
トリルアミノフェニル)プロパン, 1, 1-ビス(4-
ジ-*p*-トリルアミノフェニル)シクロヘキサン, N,
N, N', N'-テトラ-*p*-トリル-4, 4'-ジア
ミノビフェニル, 1, 1-ビス(4-ジ-*p*-トリルア
ミノフェニル)-4-フェニルシクロヘキサン, ビス
(4-ジメチルアミノ-2-メチルフェニル)フェニル
メタン, ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)フ
ェニルメタン, N, N'-ジフェニル-N, N'-ジ
(4-メトキシフェニル)-4, 4'-ジアミノビフェ
ニル, N, N, N', N'-テトラフェニル-4, 4'-
-ジアミノジフェニルエーテル, 4, 4'-ビス(ジフ
ェニルアミノ)クオードリフェニル, N, N, N-トリ
(*p*-トリル)アミン, 4-(ジ-*p*-トリルアミノ)*



【0028】(式中、Mtは金属を表し、nは1~3の
整数であり、且つ、Zはその各々の位置が独立であつ
て、少なくとも2以上の縮合芳香族環を完成させるため
に必要な原子を示す。)ここで、Mtで表される金属
は、一価、二価または三価の金属とすることができるも
のであり、例えばリチウム、ナトリウムまたはカリウム
等のアルカリ金属、マグネシウムまたはカルシウム等の
アルカリ土類金属、またはホウ素またはアルミニウム等
の土類金属である。一般に有用なキレート化合物である
と知られている一価、二価または三価の金属はいずれも
使用することができる。

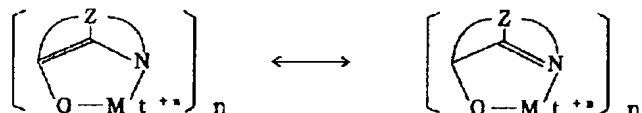
【0029】また、Zは、少なくとも2以上の縮合芳香
族環の一方がアゾールまたはアジンからなる複素環を形
成させる原子を示す。ここで、もし必要であれば、上記
縮合芳香族環に他の異なる環を付加することが可能であ
る。また、機能上の改善が無いまま嵩ばった分子を付加
することを回避するため、Zで示される原子の数は18
以下に維持することが好ましい。さらに、具体的にキレ
ート化オキシノイド化合物を例示すると、トリス(8-

*-4'-[4(ジ-*p*-トリルアミノ)スチリル]スチ
ルベン, 4-N, N'-ジフェニルアミノ(2-ジフェ
ニルビニル)ベンゼン, 3-メトキシ-4'-N, N'-
ジフェニルアミノスチルベンゼン, N-フェニルカルバ
ゾール, 芳香族ジメチリデン系化合物などが挙げられ
る。

【0026】本発明のEL素子における正孔注入層は、
上記化合物を、例えば真空蒸着法、スピンコート法、キ
ャスト法、LB法等の公知の薄膜化法により製膜して形
成することができる。この正孔注入層としての膜厚は、
特に制限はないが、通常は5nm~5μmである。この
正孔注入層は、これらの正孔注入輸送材料一種又は二種
以上からなる一層で構成されてもよいし、あるいは、前
記正孔注入層とは別種の化合物からなる正孔注入層を積
層したものであってもよい。本発明で得られる有機EL
素子の素子構成として、新たに付加する発光層と陰極間
の付着性を向上させる層(接着層)は、発光層及び陰極
に対し付着性の高い材料を用いるのが好ましい。この様
な接着層の材料として、8-ヒドロキシキノリン、又は
その誘導体の金属錯体を挙げる事ができる。具体的
には、オキシシ(一般に8-キノリノールまたは8-ヒド
ロキシキノリン)のキレートを含む金属キレートオキシ
ノイド化合物である。このような化合物は高水準の性能
を示し、容易に薄膜形態に成形される。オキシノイド化
合物の例は下記構造式を満たすものである。

【0027】

【化8】

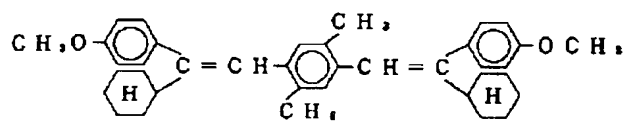
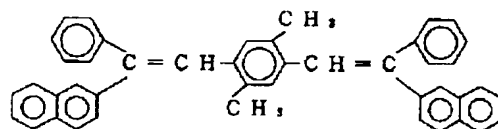
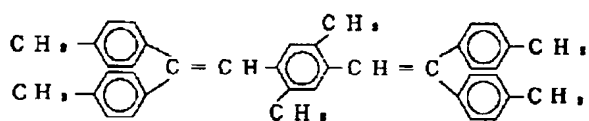
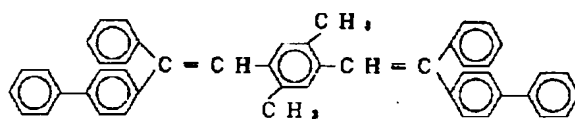
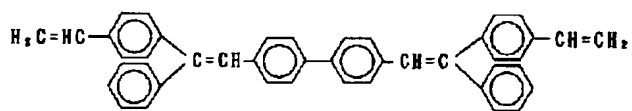
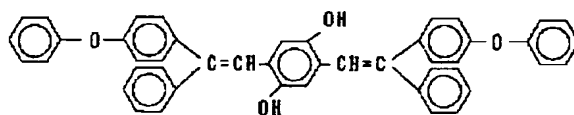


キノリノール)アルミニウム, ビス(8-キノリノール)
マグネシウム, ビス(ベンゾ-8-キノリノール)
亜鉛, ビス(2-メチル-8-キノリノール)アルミニ
ウムオキsid, トリス(8-キノリノール)インジウ
ム, トリス(5-メチル-8-キノリノール)アルミニ
ウム, 8-キノリノールリチウム, トリス(5-クロロ
-8-キノリノール)ガリウム, ビス(5-クロロ-8-
キノリノール)カルシウム, 5, 7-ジクロロ-8-
キノリノールアルミニウム, トリス(5, 7-ジプロモ
-8-ヒドロキシキノリノール)アルミニウム等があ
る。また、上記接着層の厚さは、上記発光層の厚さより
薄いことが必要であり、好ましくは1~50nm、特に
好ましくは5~30nmがよい。この様に膜厚を制限す
るのは、発光色を青系統に維持するためである。

【0030】この接着層の作製法は、例えば、スピンコ
ート法、キャスト法、蒸着法等がある。好ましくは、前
記、発光層及び正孔注入層と同様、蒸着法が好ましい。
ここで、上記発光層に用いられる化合物の例を以下に示
す。

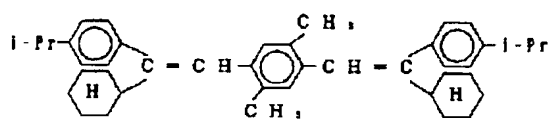
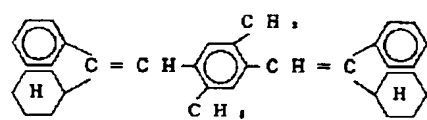
【0031】

【化9】

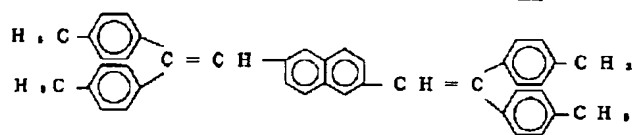
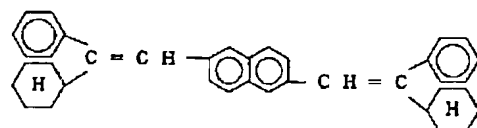
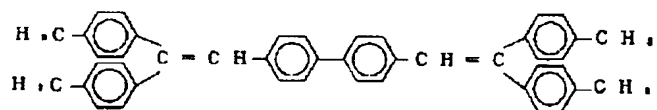
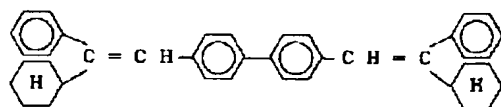
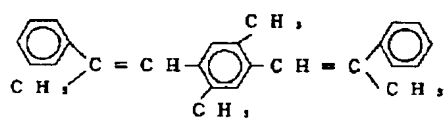


【0032】

30 【化10】



i-Pr : イソプロピル基



【0033】

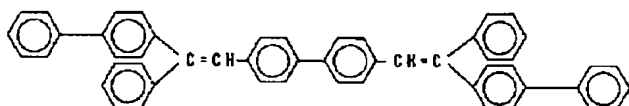
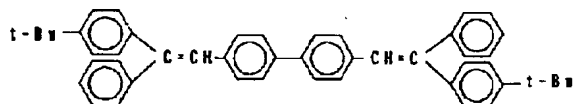
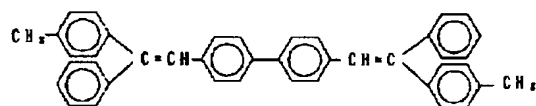
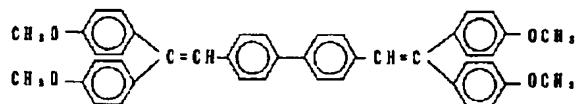
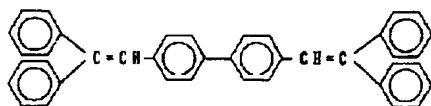
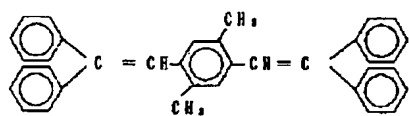
【化11】

(11)

特開平4-332787

19

20



【0034】

【化12】

30

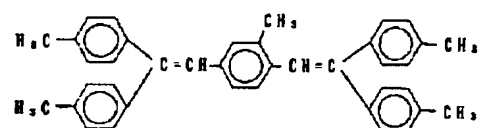
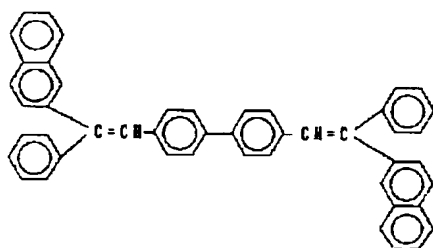
(12)

特開平4-332787

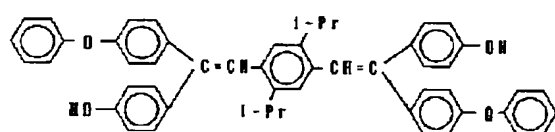
22

21

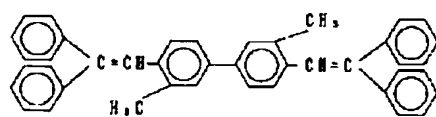
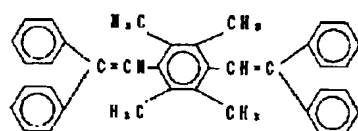
【0035】
【化13】



10

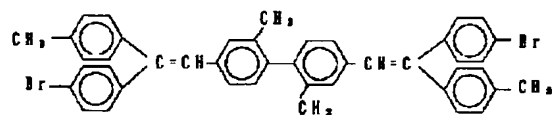
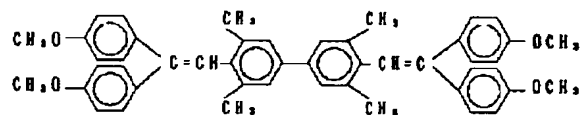
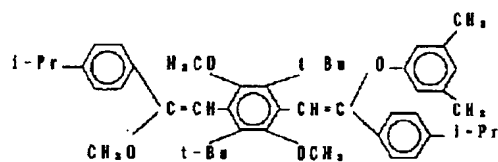
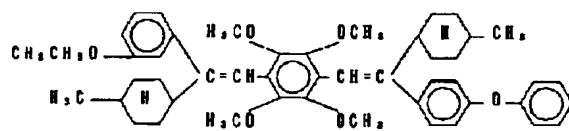
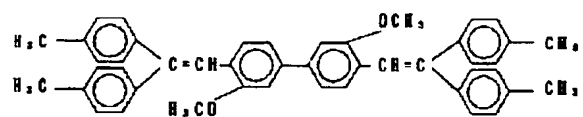


20



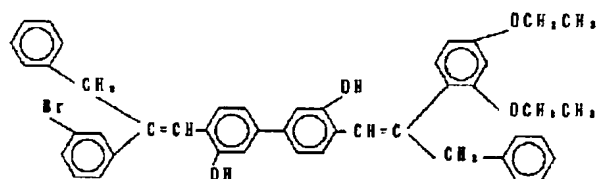
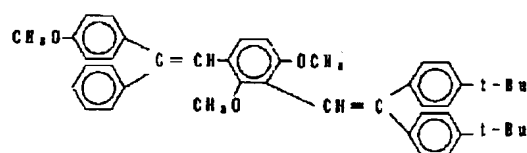
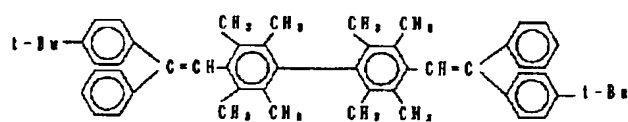
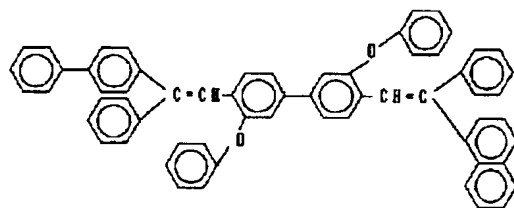
23

24



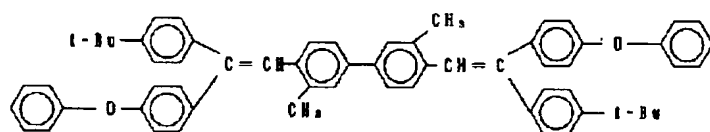
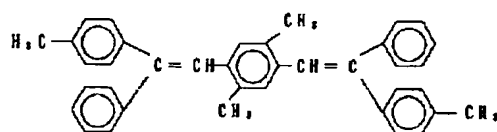
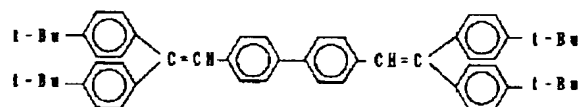
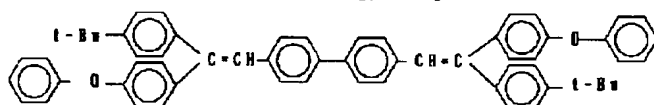
【0036】

【化14】



【0037】

【化15】

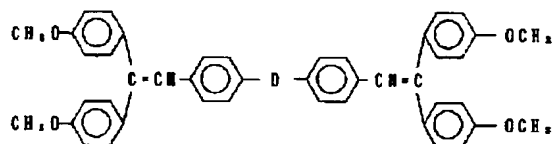
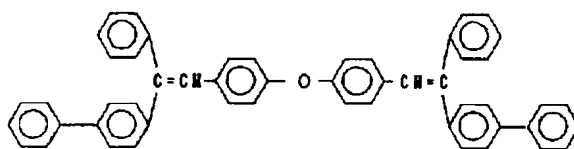
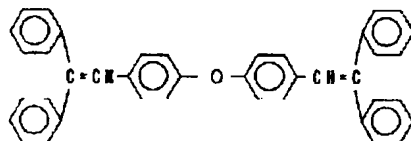
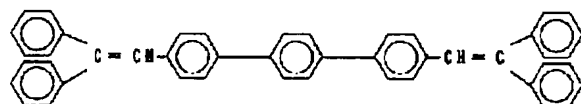
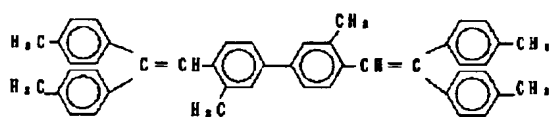


【0038】

【化16】

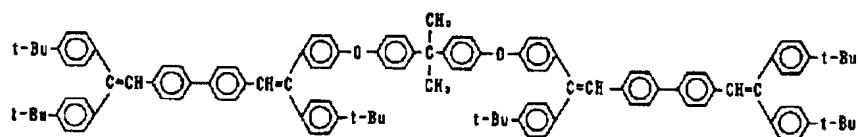
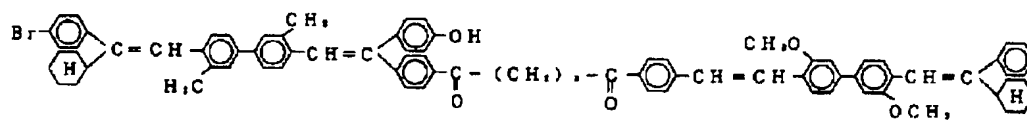
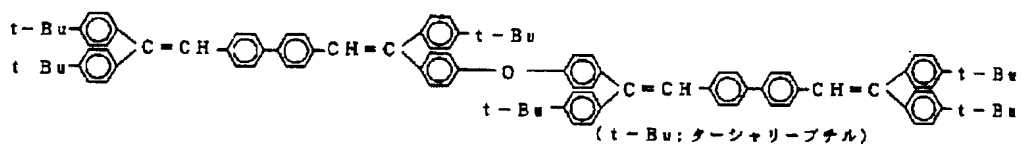
27

28



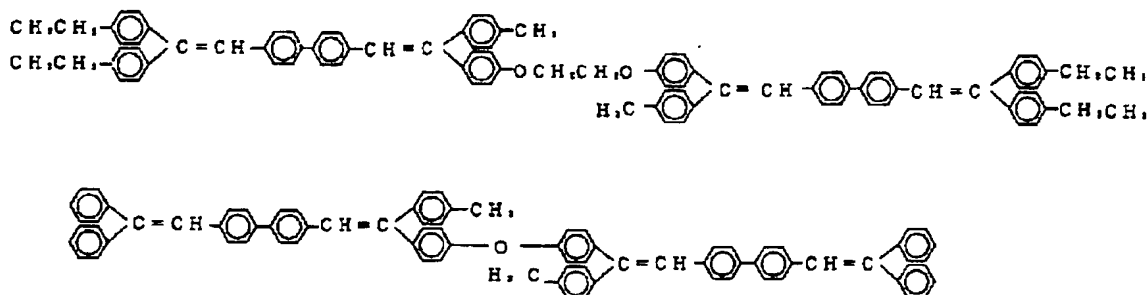
【0039】

【化17】



【0040】

【化18】



【0041】

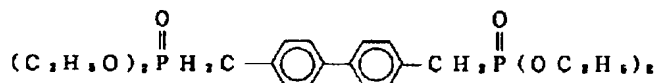
【実施例】次に、本発明を参考例、実施例及び比較例によりさらに詳しく説明する。

参考例1

【4, 4'-ビス(2, 2'-ジフェニルビニル)ピフェニルの製法】

①アリーレン基含有リン化合物の製造

4, 4'-ビス(プロモメチル)ピフェニル9.0gと亜リン酸トリエチル11gを、アルゴン気流下オイルバスで、温度140℃で6時間加熱攪拌を行った。その後、過剰の亜リン酸トリエチル及び副生した臭化エチルを減圧留去した。一晚放置後、白色結晶9.5g(収率80%)を得た。このものの分析結果等は、以下の通りである*



【0043】で表わされるアリーレン基含有リン化合物(ホスホネート：Mw=454.5)であることが確認された。

【0044】②芳香族ジメチリデン化合物の製造

上記参考例1①で得られたホスホネート4.5gとベンゾフェノン5.5gを、ジメチルスルホキシド100ミリリットルに溶解し、これにカリウム-*t*-ブトキシド2.2gを加え、アルゴン気流下、室温で4時間攪拌した後、一晚放置した。得られた混合物にメタノール100ミリリットルを加え、析出した結晶を濾過した。濾過生成物を水100ミリリットルで3回、続いてメタノール100ミリリットルで3回充分に洗浄し、カラム精製を行い、黄橙色粉末2.0gを得た(収率26%)。このものの分析結果等は、以下の通りである。

融点：204.5~206.5℃

¹H-NMR (CDCl₃)による測定：

δ=6.7~7.3ppm (m ; 30H, 末端フェニル環-H, 中心ピフェニレン及びメチリデン =C=CH-)

元素分析値：組成式C₄₀H₃₀として以下の通りである。

なお括弧内は理論値である。

C : 94.23% (94.08%)

H : 5.84% (5.92%)

*る。

融点：97.0~100.0℃

プロトン核磁気共鳴 [¹H-NMR (CDCl₃)] による測定：

δ=7.3~8.4ppm (m ; 8H, ピフェニレン環-H)

δ=4.1ppm (d ; 4H, J=20Hz (³¹P-¹Hカップリング) P-CH₂)

δ=3.7ppm (q ; 8H, エトキシ基メチレン-CH₂)

δ=1.0ppm (t ; 12H, エトキシ基メチル-CH₃)

以上の結果から、上述の生成物は、下記式

【0042】

【化19】

N : 0.00% (0%)

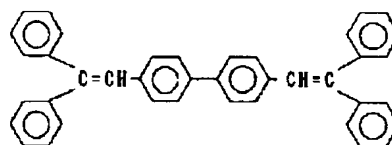
また、赤外線 (IR) 吸収スペクトル (KBr錠剤法) は、以下の通りである。

ν_{C=C} 1520, 1620 cm⁻¹

また、マススペクトルより目的物の分子イオンピークm/z=510が検出された。以上のことより、上記生成物である淡黄色粉末は、下記式

【0045】

【化20】



【0046】で表わされる4, 4'-ビス(2, 2'-ジフェニルビニル)ピフェニルであることが確認された。

【0047】参考例2

【4, 4'-ビス(2, 2'-ジ(4-*t*-ブチルフェニル)ビニル)ピフェニルの製法】

①アリーレン基含有リン化合物の製造

参考例1①と同じである。

②芳香族ジメチリデン化合物の製造

上記参考例2①で得られたホスホネート1.8gと4, 4'-ジ-*t*-ブチルベンゾフェノン2.4gを、ジメチルスルホキシド100ミリリットルに溶解し、これにカリウム-*t*-ブトキシド1.0gを加え、アルゴン気流下、室温で4時間攪拌した後、一晩放置した。得られた混合物にメタノール100ミリリットルを加え、析出した結晶を濾過した。濾過生成物を水100ミリリットルで3回、続いてメタノール100ミリリットルで3回十分に洗浄し、カラム精製を行い、淡黄色粉末1.0gを得た(収率35%)。このものの分析結果等は、以下の通りである。

融点: 293.0~296.0℃

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3)

$\delta = 7.0 \sim 7.4 \text{ ppm}$ (m; 24H, 末端フェニル環-H, 中心ビフェニレン-H)

$\delta = 6.9 \text{ ppm}$ (s; 2H, メチリデン $=\text{C}=\text{CH}-$)

$\delta = 1.3 \text{ ppm}$ (s; 36H, *t*-ブチル基 $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$)

元素分析値: 組成式 $\text{C}_{48}\text{H}_{48}$ として以下の通りである。なお括弧内は理論値である。

C: 91.42% (91.50%)

H: 8.45% (8.50%)

N: 0.00% (0%)

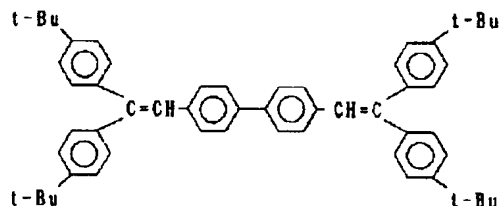
また、赤外線 (IR) 吸収スペクトル (KBr錠剤法) は、以下の通りである。

$\nu_{\text{C}=\text{C}}$ 1520, 1610 cm^{-1}

また、マススペクトルより目的物の分子イオンピーク $m/z = 734$ が検出された。以上のことより、上記生成物である淡黄色粉末は、下記式

【0048】

【化21】



【0049】で表わされる4, 4'-ビス(2, 2'-ジ(4-*t*-ブチルフェニル)ビニル)ビフェニルであることが確認された。

【0050】参考例3

〔4, 4'-ビス(2-(4-*t*-ブチルフェニル)-2-フェニルビニル)ビフェニルの製法〕

①アリーレン基含有リン化合物の製造

参考例1①と同じである。

②芳香族ジメチリデン化合物の製造

上記参考例3①で得られたホスホネート3.0gと4-*t*-ブチルベンゾフェノン4.1gを、ジメチルスルホキシド100ミリリットルに溶解し、これにカリウム-*t*-

ブトキシド1.5gを加え、アルゴン気流下、室温で4時間攪拌した後、一晩放置した。得られた混合物にメタノール100ミリリットルを加え、析出した結晶を濾過した。濾過生成物を水100ミリリットルで3回、続いてメタノール100ミリリットルで3回十分に洗浄し、カラム精製を行い、淡黄色粉末1.8gを得た(収率38%)。このものの分析結果等は、以下の通りである。

融点: 202.0~204.0℃

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3)

$\delta = 7.0 \sim 7.4 \text{ ppm}$ (m; 26H, 末端フェニル環-H, 中心ビフェニレン-H)

$\delta = 6.9 \text{ ppm}$ (s; 2H, メチリデン $=\text{C}=\text{CH}-$)

$\delta = 1.3 \text{ ppm}$ (s; 18H, *t*-ブチル基 $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$)

元素分析値: 組成式 $\text{C}_{48}\text{H}_{48}$ として以下の通りである。なお括弧内は理論値である。

C: 92.38% (92.56%)

H: 7.18% (7.44%)

N: 0.00% (0%)

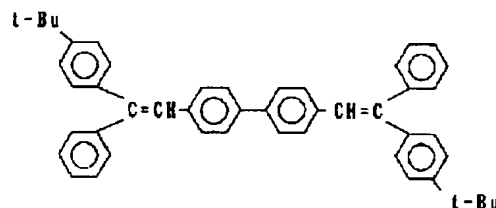
また、赤外線 (IR) 吸収スペクトル (KBr錠剤法) は、以下の通りである。

$\nu_{\text{C}=\text{C}}$ 1520, 1610 cm^{-1}

また、マススペクトルより目的物の分子イオンピーク $m/z = 622$ が検出された。以上のことより、上記生成物である黄橙色粉末は、下記式

【0051】

【化22】



【0052】で表わされる4, 4'-ビス(2-(4-*t*-ブチルフェニル)-2-フェニルビニル)ビフェニルであることが確認された。

【0053】参考例4

(4, 4'-ビス(2, 2'-ジ-*p*-トリルビニル)ビフェニルの製法)

①アリーレン基含有リン化合物の製造

参考例1①と同じである。

②芳香族ジメチリデン化合物の製造

上記参考例4①で得られたホスホネート4.0gと4, 4'-ジメチルベンゾフェノン5.0gを、テトラヒドロフラン60ミリリットルに溶解し、カリウム-*t*-ブトキシド2.0gを加え、アルゴン気流下、還流攪拌した後、一晩放置した。得られた混合物の溶媒を留去した後、メタノール200ミリリットルを加え、析出した結晶を濾過した。次いで、濾過生成物を水100ミリリッ

33

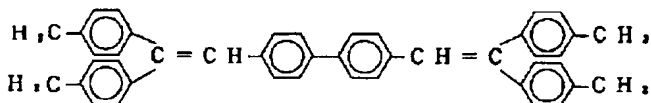
トルで3回、続いてメタノール100ミリリットルで3回十分に洗浄し、ベンゼンにて再結晶したところ、淡黄色粉末1.0gが得られた(収率22%)。このものの融点は153~155℃であった。またこの粉末の¹H-NMR分析結果は以下の通りである。

¹H-NMR (CDCl₃)

δ=6.3~7.3ppm (m; 26H, 芳香環-H及びメチリデン CH=C-)

δ=1.0~2.0ppm (s; 12H, p-トリルメチル基-CH₃)

さらに元素分析結果は、組成式C₄₄H₃₈として以下の通りである。なお括弧内は理論値である。



【0055】で表わされる4,4'-ビス(2,2'-ジ-pトリルビニル)ピフェニルであることが確認された。

【0056】参考例5

〔4,4'-ビス(2,2'-ジ-p-メトキシフェニルビニル)ピフェニルの製法〕

①アリーレン基含有リン化合物の製造

参考例1①と同じである。

②芳香族ジメチリデン化合物の製造

上記参考例5①で得られたホスホネート3.0gと4,4'-ジ-メトキシベンゾフェノン4.8gを、ジメチルスルホキシド100ミリリットルに溶解し、これにカリウム-t-ブトキシド1.5gを加え、アルゴン気流下、室温で4時間攪拌した後、一晩放置した。得られた混合物にメタノール100ミリリットルを加え、析出した結晶を濾過した。濾過生成物を水100ミリリットルで3回、続いてメタノール100ミリリットルで3回十分に洗浄し、カラム精製し、黄緑色粉末1.1gを得た(収率26%)。このものの分析結果等は、以下の通りである。

融点: 218~218.5℃

¹H-NMR (CDCl₃)

δ=6.7~7.3ppm (m; 26H, 末端フェニル環-H, 中心ピフェニレン-H, メチリデン =C=CH-)

δ=3.8ppm (s; 12H, 末端メトキシ-OC H₃)

元素分析値: 組成式 C₄₄H₃₈O₄ として以下の通りである。なお括弧内は理論値である。

C: 83.51% (83.78%)

H: 5.89% (6.07%)

N: 0.00% (0%)

また、赤外線(IR)吸収スペクトル(KBr錠剤法)は、以下の通りである。

34

*C: 93.10% (93.24%)

H: 7.04% (6.76%)

N: 0.00% (0%)

また、赤外線(IR)吸収スペクトル(KBr錠剤法)は、以下の通りである。

ν_{C=C} 1520, 1610cm⁻¹

また、マスペクトルより、目的物の分子イオンピーク m/Z=566が検出された。以上のことより、上記生成物である淡黄色粉末は、下記式

10 【0054】

【化23】

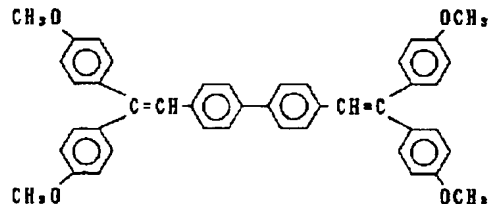
*

ν_{C=C} 1520, 1620cm⁻¹

また、マスペクトルより目的物の分子イオンピーク m/Z=630が検出された。以上のことより、上記生成物である黄緑色粉末は、下記式

20 【0057】

【化24】



【0058】で表わされる4,4'-ビス(2,2'-ジ-p-メトキシフェニルビニル)ピフェニルであることが確認された。

【0059】参考例6

〔3,3'-ジメチル-4,4'-ビス(2,2'-ジフェニルビニル)ピフェニルの製法〕

①アリーレン基含有リン化合物の製造

3,3'-ジメチル-4,4'-ビス(プロモメチル)ピフェニル12gと亜リン酸トリエチル12gを、アルゴン気流下オイルバスで、温度130℃で6時間加熱攪拌を行った。その後、過剰の亜リン酸トリエチル及び副生した臭化エチルを減圧留去した。一晩放置後、得られた白色結晶を、ベンゼン-ヘキサンより再結晶し、白色結晶15.2g(収率97%)を得た。このものの分析結果等は、以下の通りである。

融点: 90.5~91.5℃

¹H-NMR (CDCl₃)

δ=7.2ppm (s; 6H, ピフェニル環-H)

δ=3.1ppm (d; 4H, J=20Hz(³¹P-¹Hカップリング) P-CH₂)

δ=4.0ppm (q; 8H, エトキシ基メチレン-C H₂)

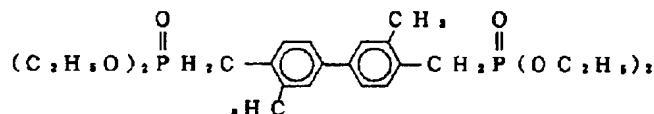
50

35

$\delta = 1.2 \text{ ppm}$ (t ; 12 H, エトキシ基メチル-C_H₃)

$\delta = 2.5 \text{ ppm}$ (s ; 6 H, ビフェニル環のメチル-CH₃)

以上の結果から、上述の生成物は、下記式で表わされる*



【0061】②芳香族ジメチリデン化合物の製造

上記参考例6①で得られたホスホネート0.75gとベンゾフェノン0.6gを、ジメチルスルホキシド100ミリリットルに溶解し、これにカリウム-*t*-ブトキシド0.35gを加え、アルゴン気流下、室温で4時間攪拌した後、一晚放置した。得られた混合物にメタノール100ミリリットルを加え、析出した結晶を濾過した。濾過生成物を水100ミリリットルで3回、続いてメタノール100ミリリットルで3回十分に洗浄し、カラム精製を行い、淡黄色粉末0.45gを得た(収率54%)。このものの分析結果等は、以下の通りである。

融点: 201.8~202.8℃

¹H-NMR (CDCl₃)

$\delta = 6.9 \sim 7.3 \text{ ppm}$ (m ; 26 H, 末端フェニル環-H, 中心ビフェニレン-H)

$\delta = 6.8 \text{ ppm}$ (s ; 2 H, メチリデン =C=CH-)

$\delta = 2.2 \text{ ppm}$ (s ; 6 H, 中心ビフェニレン-C_H₃)

元素分析値: 組成式 C₄₂H₃₄として以下の通りである。なお括弧内は理論値である。

C: 93.54% (93.64%)

10% H: 6.22% (6.36%)

N: 0.00% (0%)

また、赤外線 (IR) 吸収スペクトル (KBr錠剤法) は、以下の通りである。

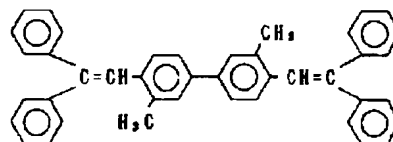
$\nu_{\text{C}=\text{C}}$ 1520, 1610 cm⁻¹

また、マスペクトルより目的物の分子イオンピーク m/z = 538 が検出された。以上のことより、上記生成物である淡黄色粉末は、下記式

【0062】

【化26】

20



【0063】で表わされる3, 3'-ジメチル-4, 4'-ビス(2, 2'-ジフェニルビニル)ビフェニルであることが確認された。

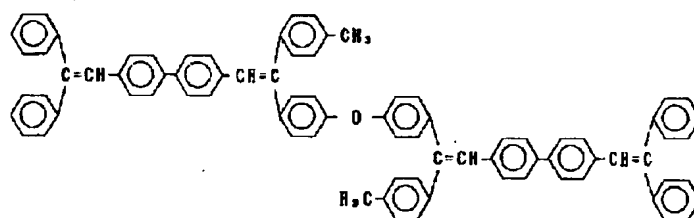
【0064】参考例7①

【0065】

【化27】

30

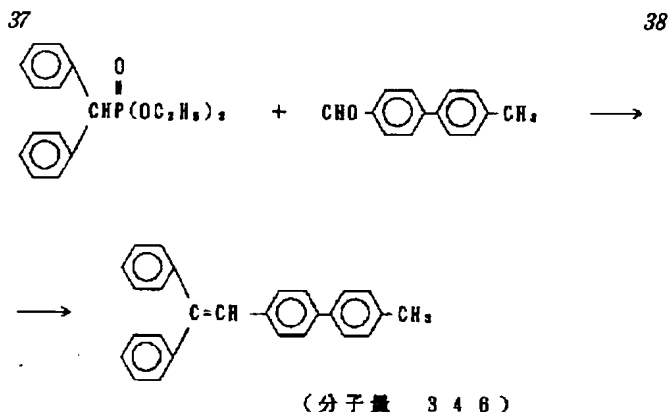
※



(M_w = 1062) (C₄₂H₃₄O) の合成

【0066】

40 【化28】



【0067】O, O-ジエチルジフェニルメチルホスホネート11.2g(0.037モル)と4-メチル-4'-ホルミルビフェニル7.2g(0.036モル)をアルゴンガス気流下、無水ジメチルスルホキシド200ミリリットルに溶解させ、カリウム-*t*-ブトキシド4.1g(0.036モル)を加えた。その後、室温にて6時間攪拌を行った後、メタノール200ミリリットルを加え、析出した白色粉末8.0g(収率64%)を得た。この化合物は融点128.0~129.0℃であった。生成物の¹H-*

*NMRは以下の通りである。

¹H-NMR (CDCl₃)

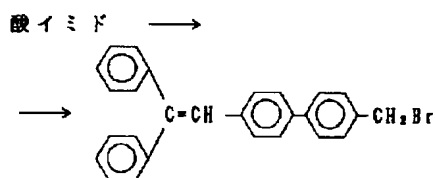
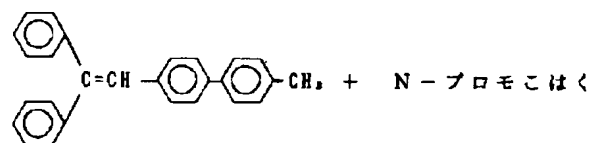
δ=6.8~7.4ppm (m; 19H, 芳香環-H及びメチリデン-CH=C=)

δ=2.3ppm (s; 3H, メチル基 -CH₃)

【0068】②

【0069】

【化29】



(M_w 425)

【0070】上記参考例7①で得られた化合物6.5g(0.018モル)とN-プロモコハク酸イミド3.5g(0.019モル)と過酸化ベンゾイル0.7gを四塩化炭素150ミリリットルに懸濁させ、外温100℃にて激しく攪拌した。4時間還流攪拌させた後、溶媒留去を行い、淡黄色粉末10gを得た。これをシリカゲルカラム精製(溶媒:塩化メチレン)を行い、白色粉末5.3g(収率70%)を得た。この化合物の融点は127.0~128.0℃であった。生成物の¹H-NMRは以下の通りであ

る。

¹H-NMR (CDCl₃)

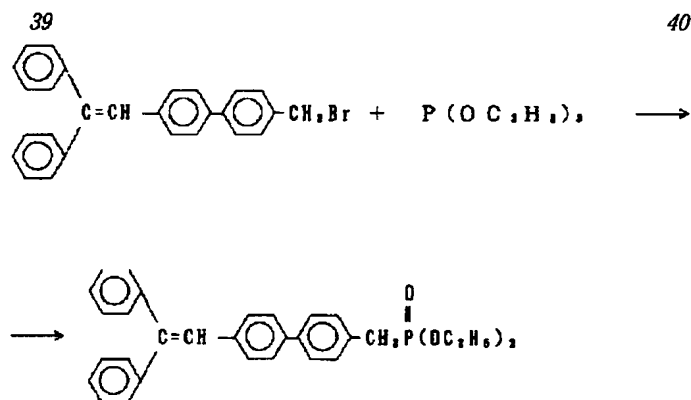
δ=7.6~6.9ppm (m; 19H, 芳香環-H及びメチリデン-CH=C=)

δ=4.5ppm (s; 2H, プロモメチル-CH₂Br)

【0071】③

【0072】

【化30】



(Mw 482)

【0073】上記参考例7②で得られた化合物5.3g(0.0125モル)に亜リン酸トリエチル13.0g(0.079モル)を加え、アルゴンガス雰囲気下、110℃で6時間加熱撹拌を行った。一晩放置後、過剰の亜リン酸トリエチルを減圧留去し、黄色ペースト状の化合物を得た。これをシリカゲルカラム精製(溶媒:初め塩化メチレンを用い、次に塩化メチレン:アセトン=1:1(容量比)に変えた。)を行い、淡黄色粉末6.0g(定量的)を得た。この化合物の融点は62~64℃であった。またこの化合物¹H-NMRは以下の通りである。

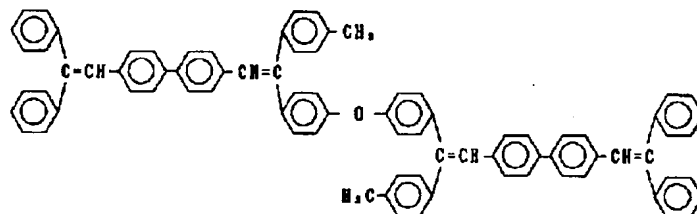
¹H-NMR(CDCl₃)

δ=7.0~7.4ppm(m; 18H, 芳香環-H)

δ=6.9ppm(s; 1H, メチリデイン-CH=C=)

δ=4.0ppm(q; 4H, エトキシ基-CH₂-)δ=3.1ppm(d; 2H, -CH₂-P J=16Hz)δ=1.3ppm(t; 6H, エトキシ基-CH₃)④

【0074】上記参考例5①で得られたホスホネート3.8g(0.0093モル)をアルゴンガス気流下、ジメチルスルホキシド150ミリリットルへ懸濁させ、これに前記参考例7③で得られた化合物(ジケトン)2.0g(0.0049モル)とカリウム-t-ブトキシド1.2g(0.010モル)を加えた。溶液は赤茶色懸濁液を呈し、室温で6時間撹拌した。一晩放置後、溶媒を留去した後、反応混合物にメタノール700ミリリットルを投入*



【0076】で表わされる化合物であることが確認された。

【0077】実施例1

25mm×75mm×1.1mmのガラス基板上にITOを蒸着法にて100nmの厚さで製膜したものを透明支持基板とした。この基板をイソプロピルアルコール中に5分間、さらに純水中にて5分間超音波洗浄を行な

*し、析出した淡黄色粉末を濾取した。これをシリカゲルカラム(溶媒:CH₂Cl₂, 直径40mm×長さ230mm)にて精製し、0.9(収率20%)のアモルファス状晶を得た。DSC測定よりこのもののT_gは91.7℃であった。なお、この化合物の融点は203.0~204.0℃であった。また、生成物の¹H-NMRは以下の通りであった。

¹H-NMR(CDCl₃)

δ=6.8~7.9ppm(m; 56H, 芳香環及びメチリデイン-CH=C=)

δ=2.5ppm(s, 6H, メチル基-CH₃)

また直導マススペクトル(MS)より、目的物の分子イオンピークm/Z=1062のみが検出された。更に、元素分析結果は組成式としてC₈₂H₆₂Oとして以下の通りである。なお、括弧内は理論値である。

C: 92.31%(92.62%)

H: 5.41%(5.88%)

N: 0.00%(0%)

また、赤外線(IR)吸収スペクトル(KBr錠剤法)は、以下の通りである。

ν_{C-C} 1520, 1610cm⁻¹

以上のことより、上記化合物は下記式

【0075】

【化31】

い、次いでUVオゾン洗浄を(株)サムコインターナショナル研究所製の装置にて10分間行った。この透明支持基板を市販の蒸着装置(日本真空技術(株)製)の基板ホルダーに固定しモリブデン製の抵抗加熱ボートにN, N'-ビス(3-メチルフェニル)-N, N'-ジフェニル[1, 1'-ビフェニル]-4, 4'-ジアミン(TPD)を200mg入れ、また違うモリブデン製

ポートに4, 4'-ビス(2, 2'-ジフェニルビニル) ビフェニル(DPVB i, イオン化エネルギー: 5.9 eV)を200mg入れて真空槽を 1×10^{-4} Paまで減圧した。その後TPD入りの前記ポートを215~220℃まで加熱し、TPDを蒸着速度0.1~0.3 nm/sで透明支持基板上に蒸着して、膜厚60 nmの正孔注入層を製膜させた。この時の基板温度は室温であった。これを真空槽より取り出すことなく、正孔注入層の上に、もう一つのポートよりDPVB iを発光層として40 nm積層蒸着した。蒸着条件はポート温度が240℃で蒸着速度は0.1~0.3 nm/s、基板温度は室温であった。これ真空槽より取り出し、上記発光層の上にステンレススチール製のマスクを設置し、再び基板ホルダーに固定した。次にモリブデン製ポートにトリス(8-キノリノール)アルミニウム(Alq₃, イオン化エネルギー: 5.6 eV)を200mg入れて真空槽に装着した。さらに、モリブデン製の抵抗加熱ポートにマグネシウムリボン1gを入れ、また違うタングステン製バスケットに銀ワイヤーを500mg入れ蒸着した。その後、真空槽を 1×10^{-4} Paまで減圧してから、Alq₃の入ったポートを230℃まで加熱し、Alq₃を0.01~0.03 nm/sの蒸着速度で20 nm蒸着した。さらに、銀を0.1 nm/sの蒸着速度で同時に抵抗加熱法により、もう一方のモリブデンポートからマグネシウムを1.4 nm/sの蒸着速度で蒸着し始めた。上記条件でマグネシウムと銀の混合金属電極を発光層の上に150 nm積層蒸着し、対向電極とした。

【0078】実施例2

25mm×75mm×1.1mmのガラス基板上にITOを蒸着法にて100 nmの厚さで製膜したものを透明支持基板とした。この基板をイソプロピルアルコール中に5分間、さらに純水中にて5分間超音波洗浄を行ない次いでUVオゾン洗浄を(株)サムコインターナショナル研究所製の装置にて10分間行った。この透明支持基板を市販の蒸着装置(日本真空技術(株)製)の基板ホルダーに固定しモリブデン製の抵抗加熱ポートにN, N'-ビス(3-メチルフェニル)-N, N'-ジフェニル[1, 1'-ビフェニル]-4, 4'-ジアミン(TPD)を200mg入れ、また違うモリブデン製ポートに4, 4'-ビス(4-*t*-ブチルフェニルビニル) ビフェニル(DTBVB i, イオン化エネルギー: 5.9 eV)を200mg入れて真空槽を 1×10^{-4} Paまで減圧した。その後TPD入りの前記ポートを215~220℃まで加熱し、TPDを蒸着速度0.1~0.3 nm/sで透明支持基板上に蒸着して、膜厚60 nmの正孔注入層を製膜させた。この時の基板温度は室温であった。これを真空槽より取り出すことなく、正孔注入層の上に、もう一つのポートよりDTBVB iを発光層として40 nm積層蒸着した。蒸着条件はポート温度が330℃で蒸着速度は0.1~0.3 nm/s、基板温度

は室温であった。これ真空槽より取り出し、上記発光層の上にステンレススチール製のマスクを設置し、再び基板ホルダーに固定した。次にモリブデン製ポートにトリス(8-キノリノール)アルミニウム(Alq₃)を200mg入れて真空槽に装着した。さらに、モリブデン製の抵抗加熱ポートにマグネシウムリボン1gを入れ、また違うタングステン製バスケットに銀ワイヤーを500mg入れ蒸着した。その後、真空槽を 1×10^{-4} Paまで減圧してから、Alq₃の入ったポートを230℃まで加熱し、Alq₃を0.01~0.03 nm/sの蒸着速度で20 nm蒸着した。さらに、銀を0.1 nm/sの蒸着速度で同時に抵抗加熱法により、もう一方のモリブデンポートからマグネシウムを1.4 nm/sの蒸着速度で蒸着し始めた。上記条件でマグネシウムと銀の混合金属電極を発光層の上に150 nm積層蒸着し、対向電極とした。

【0079】実施例3

25mm×75mm×1.1mmのガラス基板上にITOを蒸着法にて100 nmの厚さで製膜したものを透明支持基板とした。この基板をイソプロピルアルコール中に5分間、さらに純水中にて5分間超音波洗浄を行ない次いでUVオゾン洗浄を(株)サムコインターナショナル研究所製の装置にて10分間行った。この透明支持基板を市販の蒸着装置(日本真空技術(株)製)の基板ホルダーに固定しモリブデン製の抵抗加熱ポートにN, N'-ビス(3-メチルフェニル)-N, N'-ジフェニル[1, 1'-ビフェニル]-4, 4'-ジアミン(TPD)を200mg入れ、また違うモリブデン製ポートに4, 4'-ビス[2-(4-*t*-ブチルフェニル)-2-ビフェニルビニル] ビフェニル(TBPVB i, イオン化エネルギー: 5.85 eV)を200mg入れて真空槽を 1×10^{-4} Paまで減圧した。その後TPD入りの前記ポートを215~220℃まで加熱し、TPDを蒸着速度0.1~0.3 nm/sで透明支持基板上に蒸着して、膜厚60 nmの正孔注入層を製膜させた。この時の基板温度は室温であった。これを真空槽より取り出すことなく、正孔注入層の上に、もう一つのポートよりTBPVB iを発光層として40 nm積層蒸着した。蒸着条件はポート温度が280℃で蒸着速度は0.1~0.3 nm/s、基板温度は室温であった。これ真空槽より取り出し、上記発光層の上にステンレススチール製のマスクを設置し、再び基板ホルダーに固定した。次にモリブデン製ポートにトリス(8-キノリノール)アルミニウム(Alq₃)を200mg入れて真空槽に装着した。さらに、モリブデン製の抵抗加熱ポートにマグネシウムリボン1gを入れ、また違うタングステン製バスケットに銀ワイヤーを500mg入れ蒸着した。その後、真空槽を 1×10^{-4} Paまで減圧してから、Alq₃の入ったポートを230℃まで加熱し、Alq₃を0.01~0.03 nm/sの蒸着速度で20 nm蒸着した。さら

に、銀を0.1 nm/sの蒸着速度で同時に抵抗加熱法により、もう一方のモリブデンポートからマグネシウムを1.4 nm/sの蒸着速度で蒸着し始めた。上記条件でマグネシウムと銀の混合金属電極を発光層の上に150 nm積層蒸着し、対向電極とした。

【0080】実施例4

25 mm×75 mm×1.1 mmのガラス基板上にITOを蒸着法にて100 nmの厚さで製膜したものを透明支持基板とした。この基板をイソプロピルアルコール中に5分間、さらに純水中にて5分間超音波洗浄を行ない、次いでUVオゾン洗浄を(株)サムコインターナショナル研究所製の装置にて10分間行った。この透明支持基板を市販の蒸着装置(日本真空技術(株)製)の基板ホルダーに固定しモリブデン製の抵抗加熱ポートにN, N'-ビス(3-メチルフェニル)-N, N'-ジフェニル[1, 1'-ビフェニル]-4, 4'-ジアミン(TPD)を200 mg入れ、また違うモリブデン製ポートに4, 4'-ビス(2, 2-ジ-*p*-メトキシフェニルビニル)ビフェニル(DTVB1, イオン化エネルギー: 5.85 eV)を200 mg入れて真空槽を 1×10^{-4} Paまで減圧した。その後TPD入りの前記ポートを215~220℃まで加熱し、TPDを蒸着速度0.1~0.3 nm/sで透明支持基板上に蒸着して、膜厚60 nmの正孔注入層を製膜させた。この時の基板温度は室温であった。これを真空槽より取り出すことなく、正孔注入層の上に、もう一つのポートよりDTVB1を発光層として40 nm積層蒸着した。蒸着条件はポート温度が275℃で蒸着速度は0.1~0.3 nm/s、基板温度は室温であった。これ真空槽より取り出し、上記発光層の上にステンレススチール製のマスクを設置し、再び基板ホルダーに固定した。次にモリブデン製ポートにトリス(8-キノリノール)アルミニウム(Alq₃)を200 mg入れて真空槽に装着した。さらに、モリブデン製の抵抗加熱ポートにマグネシウムリボン1 gを入れ、また違うタングステン製バスケットに銀ワイヤーを500 mg入れ蒸着した。その後、真空槽を 1×10^{-4} Paまで減圧してから、Alq₃の入ったポートを230℃まで加熱し、Alq₃を0.01~0.03 nm/sの蒸着速度で20 nm蒸着した。さらに、銀を0.1 nm/sの蒸着速度で同時に抵抗加熱法により、もう一方のモリブデンポートからマグネシウムを1.4 nm/sの蒸着速度で蒸着し始めた。上記条件でマグネシウムと銀の混合金属電極を発光層の上に150 nm積層蒸着し、対向電極とした。

【0081】実施例5

25 mm×75 mm×1.1 mmのガラス基板上にITOを蒸着法にて100 nmの厚さで製膜したものを透明支持基板とした。この基板をイソプロピルアルコール中に5分間、さらに純水中にて5分間超音波洗浄を行ない、次いでUVオゾン洗浄を(株)サムコインターナショナル研究所製の装置にて10分間行った。この透明支持基

板を市販の蒸着装置(日本真空技術(株)製)の基板ホルダーに固定しモリブデン製の抵抗加熱ポートにN, N'-ビス(3-メチルフェニル)-N, N'-ジフェニル[1, 1'-ビフェニル]-4, 4'-ジアミン(TPD)を200 mg入れ、また違うモリブデン製ポートに4, 4'-ビス(2, 2-ジ-*p*-メトキシフェニルビニル)ビフェニル(DMVB1, イオン化エネルギー: 5.85 eV)を200 mg入れて真空槽を 1×10^{-4} Paまで減圧した。その後TPD入りの前記ポートを215~220℃まで加熱し、TPDを蒸着速度0.1~0.3 nm/sで透明支持基板上に蒸着して、膜厚60 nmの正孔注入層を製膜させた。この時の基板温度は室温であった。これを真空槽より取り出すことなく、正孔注入層の上に、もう一つのポートよりDMVB1を発光層として40 nm積層蒸着した。蒸着条件はポート温度が320℃で蒸着速度は0.1~0.3 nm/s、基板温度は室温であった。これ真空槽より取り出し、上記発光層の上にステンレススチール製のマスクを設置し、再び基板ホルダーに固定した。次にモリブデン製ポートにトリス(8-キノリノール)アルミニウム(Alq₃)を200 mg入れて真空槽に装着した。さらに、モリブデン製の抵抗加熱ポートにマグネシウムリボン1 gを入れ、また違うタングステン製バスケットに銀ワイヤーを500 mg入れ蒸着した。その後、真空槽を 1×10^{-4} Paまで減圧してから、Alq₃の入ったポートを230℃まで加熱し、Alq₃を0.01~0.03 nm/sの蒸着速度で20 nm蒸着した。さらに、銀を0.1 nm/sの蒸着速度で同時に抵抗加熱法により、もう一方のモリブデンポートからマグネシウムを1.4 nm/sの蒸着速度で蒸着し始めた。上記条件でマグネシウムと銀の混合金属電極を発光層の上に150 nm積層蒸着し、対向電極とした。

【0082】実施例6

25 mm×75 mm×1.1 mmのガラス基板上にITOを蒸着法にて100 nmの厚さで製膜したものを透明支持基板とした。この基板をイソプロピルアルコール中に5分間、さらに純水中にて5分間超音波洗浄を行ない、次いでUVオゾン洗浄を(株)サムコインターナショナル研究所製の装置にて10分間行った。この透明支持基板を市販の蒸着装置(日本真空技術(株)製)の基板ホルダーに固定しモリブデン製の抵抗加熱ポートにN, N'-ビス(3-メチルフェニル)-N, N'-ジフェニル[1, 1'-ビフェニル]-4, 4'-ジアミン(TPD)を200 mg入れ、また違うモリブデン製ポートに3, 3'-ジメチル-4, 4'-ビス(2, 2-ジフェニルビニル)ビフェニル(DMDPVB1, イオン化エネルギー: 5.85 eV)を200 mg入れて真空槽を 1×10^{-4} Paまで減圧した。その後TPD入りの前記ポートを215~220℃まで加熱し、TPDを蒸着速度0.1~0.3 nm/sで透明支持基板上に蒸着し

て、膜厚60nmの正孔注入層を製膜させた。この時の基板温度は室温であった。これを真空槽より取り出すことなく、正孔注入層の上に、もう一つのポートよりDM DPVB iを発光層として40nm積層蒸着した。蒸着条件はポート温度が305℃で蒸着速度は0.1~0.3nm/s、基板温度は室温であった。これ真空槽より取り出し、上記発光層の上にステンレススチール製のマスクを設置し、再び基板ホルダーに固定した。次にモリブデン製ポートにトリス(8-キノリノール)アルミニウム(Alq₃)を200mg入れて真空槽に装着した。さらに、モリブデン製の抵抗加熱ポートにマグネシウムリボン1gを入れ、また違うタングステン製バスケットに銀ワイヤーを500mg入れ蒸着した。その後、真空槽を 1×10^{-4} Paまで減圧してから、Alq₃の入ったポートを230℃まで加熱し、Alq₃を0.01~0.03nm/sの蒸着速度で20nm蒸着した。さらに、銀を0.1nm/sの蒸着速度で同時に抵抗加熱法により、もう一方のモリブデンポートからマグネシウムを1.4nm/sの蒸着速度で蒸着し始めた。上記条件でマグネシウムと銀の混合金属電極を発光層の上に150nm積層蒸着し、対向電極とした。

【0083】実施例7

25mm×75mm×1.1mmのガラス基板上にITOを蒸着法にて100nmの厚さで製膜したものを透明支持基板とした。この基板をイソプロピルアルコール中にて5分間、さらに純水中にて5分間超音波洗浄を行ない次いでUVオゾン洗浄を(株)サムコインターナショナル研究所製の装置にて10分間行った。この透明支持基板を市販の蒸着装置(日本真空技術(株)製)の基板ホルダーに固定しモリブデン製の抵抗加熱ポートにN, N'-ビス(3-メチルフェニル)-N, N'-ジフェニル[1, 1'-ビフェニル]-4, 4'-ジアミン(TPD)を200mg入れ、また違うモリブデン製ポートに参考例7④で得られた化合物((DPVTPVB i)₂E, イオン化エネルギー:5.8eV)を200mg入れて真空槽を 1×10^{-4} Paまで減圧した。その後TPD入りの前記ポートを215~220℃まで加熱し、TPDを蒸着速度0.1~0.3nm/sで透明支持基板上に蒸着して、膜厚60nmの正孔注入層を製膜させた。この時の基板温度は室温であった。これを真空槽より取り出すことなく、正孔注入層の上に、もう一つのポートより(DPVT PVB i)₂Eを発光層として40nm積層蒸着した。蒸着条件はポート温度が225℃で蒸着速度は0.1~0.3nm/s、基板温度は室温であった。これ真空槽より取り出し、上記発光層の上にステンレススチール製のマスクを設置し、再び基板ホルダーに固定した。次にモリブデン製ポートにトリス(8-キノリノール)アルミニウム(Alq₃)を200mg入れて真空槽に蒸着した。さらに、モリブデン製の抵抗加熱ポートにマグネシウムリボン1gを入れ、また違うタン

グステン製バスケットに銀ワイヤーを500mg入れ蒸着した。その後、真空槽を 1×10^{-4} Paまで減圧してから、Alq₃の入ったポートを230℃まで加熱し、Alq₃を0.01~0.03nm/sの蒸着速度で20nm蒸着した。さらに、銀を0.1nm/sの蒸着速度で同時に抵抗加熱法により、もう一方のモリブデンポートからマグネシウムを1.4nm/sの蒸着速度で蒸着し始めた。上記条件でマグネシウムと銀の混合金属電極を発光層の上に150nm積層蒸着し、対向電極とした。

【0084】実施例8

25mm×75mm×1.1mmのガラス基板上にITOを蒸着法にて100nmの厚さで製膜したものを透明支持基板とした。この基板をイソプロピルアルコール中にて5分間、さらに純水中にて5分間超音波洗浄を行ない次いでUVオゾン洗浄を(株)サムコインターナショナル研究所製の装置にて10分間行った。この透明支持基板を市販の蒸着装置(日本真空技術(株)製)の基板ホルダーに固定しモリブデン製の抵抗加熱ポートにN, N'-ビス(3-メチルフェニル)-N, N'-ジフェニル(1, 1'-ビフェニル)-4, 4'-ジアミン(TPD)を200mg入れ、また違うモリブデン製ポートに4, 4'-ビス(2, 2'-ジフェニルビニル)ビフェニル(DPVB i)を200mg入れて真空槽を 1×10^{-4} Paまで減圧した。その後TPD入りの前記ポートを215~220℃まで加熱し、TPDを蒸着速度0.1~0.3nm/sで透明支持基板上に蒸着して、膜厚60nmの正孔注入層を製膜させた。この時の基板温度は室温であった。これを真空槽より取り出すことなく、正孔注入層の上に、もう一つのポートより(DPVB i)を発光層として40nm積層蒸着した。蒸着条件はポート温度が240℃で蒸着速度は0.1~0.3nm/s、基板温度は室温であった。これ真空槽より取り出し、上記発光層の上にステンレススチール製のマスクを設置し、再び基板ホルダーに固定した。次にモリブデン製ポートにビス(8-ヒドロキシキノリノール)マグネシウム(Mg(Ox)₂:イオン化エネルギー5.55eV)を200mg入れて真空槽に蒸着した。さらに、モリブデン製の抵抗加熱ポートにマグネシウムリボン1gを入れ、また違うタングステン製バスケットに銀ワイヤーを500mg入れ蒸着した。その後、真空槽を 1×10^{-4} Paまで減圧してから、Mg(Ox)₂の入ったポートを410℃まで加熱し、Mg(Ox)₂を0.01~0.03nm/sの蒸着速度で20nm蒸着した。さらに、銀を0.1nm/sの蒸着速度で同時に抵抗加熱法により、もう一方のモリブデンポートからマグネシウムを1.4nm/sの蒸着速度で蒸着し始めた。上記条件でマグネシウムと銀の混合金属電極を発光層の上に150nm積層蒸着し、対向電極とした。

【0085】実施例9

25mm×75mm×1.1mmのガラス基板上にITO

を蒸着法にて100nmの厚さで製膜したものを透明支持基板とした。この基板をイソプロピルアルコール中にて5分間、さらに純水中にて5分間超音波洗浄を行ない次いでUVオゾン洗浄を(株)サムコインターナショナル研究所製の装置にて10分間行った。この透明支持基板を市販の蒸着装置(日本真空技術(株)製)の基板ホルダーに固定しモリブデン製の抵抗加熱ポートにN, N'-ビス(3-メチルフェニル)-N, N'-ジフェニル-(1, 1'-ビフェニル)-4, 4'-ジアミン(TPD)を200mg入れ、また違うモリブデン製ポートに4, 4'-ビス(2, 2'-ジフェニルビニル)ビフェニル(DPVBi)を200mg入れて真空槽を 1×10^{-4} Paまで減圧した。その後TPD入りの前記ポートを215~220℃まで加熱し、TPDを蒸着速度0.1~0.3nm/sで透明支持基板上に蒸着して、膜厚60nmの正孔注入層を製膜させた。この時の基板温度は室温であった。これを真空槽より取り出すことなく、正孔注入層の上に、もう一つのポートより(DPVBi)を発光層として40nm積層蒸着した。蒸着条件はポート温度が240℃で蒸着速度は0.1~0.3nm/s、基板温度は室温であった。これ真空槽より取り出し、上記発光層の上にステンレススチール製のマスクを設置し、再び基板ホルダーに固定した。次にモリブデン製ポートにビス(8-ヒドロキシキノリノール)銅(Cuq₂:イオン化エネルギー5.45eV)を200mg入れて真空槽に蒸着した。さらに、モリブデン製の抵抗加熱ポートにマグネシウムリボン1gを入れ、また違うタングステン製バスケットに銀ワイヤーを500mg入れ蒸着した。その後、真空槽を 1×10^{-4} Paまで減圧してから、Cuq₂の入ったポートを480℃まで加熱し、Cuq₂を0.05~0.1nm/sの蒸着速度で20nm蒸着した。さらに、銀を0.1nm/sの蒸着速度で同時に抵抗加熱法により、もう一方のモリブデンポートからマグネシウムを1.4nm/sの蒸着速度で蒸着し始めた。上記条件でマグネシウムと銀の混合金属電極を発光層の上に150nm積層蒸着し、対向電極とした。

【0086】実施例10

25mm×75mm×1.1mmのガラス基板上にITOを蒸着法にて100nmの厚さで製膜したものを透明支持基板とした。この基板をイソプロピルアルコール中にて5分間、さらに純水中にて5分間超音波洗浄を行ない次いでUVオゾン洗浄を(株)サムコインターナショナル研究所製の装置にて10分間行った。この透明支持基板を市販の蒸着装置(日本真空技術(株)製)の基板ホルダーに固定しモリブデン製の抵抗加熱ポートにN, N'-ビス(3-メチルフェニル)-N, N'-ジフェニル-(1, 1'-ビフェニル)-4, 4'-ジアミン(TPD)を200mg入れ、また違うモリブデン製ポートに4, 4'-ビス(2, 2'-ジフェニルビニル)ビフェニル(DPVBi)を200mg入れて真空槽を

1×10^{-4} Paまで減圧した。その後TPD入りの前記ポートを215~220℃まで加熱し、TPDを蒸着速度0.1~0.3nm/sで透明支持基板上に蒸着して、膜厚60nmの正孔注入層を製膜させた。この時の基板温度は室温であった。これを真空槽より取り出すことなく、正孔注入層の上に、もう一つのポートより(DPVBi)を発光層として40nm積層蒸着した。蒸着条件はポート温度が240℃で蒸着速度は0.1~0.3nm/s、基板温度は室温であった。これ真空槽より取り出し、上記発光層の上にステンレススチール製のマスクを設置し、再び基板ホルダーに固定した。次にモリブデン製ポートにビス(8-ヒドロキシキノリノール)鉛(Pbq₂:イオン化エネルギー5.45eV)を200mg入れて真空槽に蒸着した。さらに、モリブデン製の抵抗加熱ポートにマグネシウムリボン1gを入れ、また違うタングステン製バスケットに銀ワイヤーを500mg入れ蒸着した。その後、真空槽を 1×10^{-4} Paまで減圧してから、Pbq₂の入ったポートを290℃まで加熱し、Pbq₂を0.01~0.03nm/sの蒸着速度で20nm蒸着した。さらに、銀を0.1nm/sの蒸着速度で同時に抵抗加熱法により、もう一方のモリブデンポートからマグネシウムを1.4nm/sの蒸着速度で蒸着し始めた。上記条件でマグネシウムと銀の混合金属電極を発光層の上に150nm積層蒸着し、対向電極とした。

【0087】実施例11

25mm×75mm×1.1mmのガラス基板上にITOを蒸着法にて100nmの厚さで製膜したものを透明支持基板とした。この基板をイソプロピルアルコール中にて5分間、さらに純水中にて5分間超音波洗浄を行ない次いでUVオゾン洗浄を(株)サムコインターナショナル研究所製の装置にて10分間行った。この透明支持基板を市販の蒸着装置(日本真空技術(株)製)の基板ホルダーに固定しモリブデン製の抵抗加熱ポートにN, N'-ビス(3-メチルフェニル)-N, N'-ジフェニル-(1, 1'-ビフェニル)-4, 4'-ジアミン(TPD)を200mg入れ、また違うモリブデン製ポートに4, 4'-ビス(2, 2'-ジフェニルビニル)ビフェニル(DPVBi)を200mg入れて真空槽を 1×10^{-4} Paまで減圧した。その後TPD入りの前記ポートを215~220℃まで加熱し、TPDを蒸着速度0.1~0.3nm/sで透明支持基板上に蒸着して、膜厚60nmの正孔注入層を製膜させた。この時の基板温度は室温であった。これを真空槽より取り出すことなく、正孔注入層の上に、もう一つのポートより(DPVBi)を発光層として40nm積層蒸着した。蒸着条件はポート温度が240℃で蒸着速度は0.1~0.3nm/s、基板温度は室温であった。これ真空槽より取り出し、上記発光層の上にステンレススチール製のマスクを設置し、再び基板ホルダーに固定した。次にモリブデン製ポートにトリス(8-ヒドロキシキノリノール)ガリ

ウム (Ga q_s : イオン化エネルギー 5.5 eV) を 200 mg 入れて真空槽に蒸着した。さらに、モリブデン製の抵抗加熱ポットにマグネシウムリボン 1 g を入れ、また違うタングステン製バスケットに銀ワイヤーを 500 mg 入れ蒸着した。その後、真空槽を $1 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ まで減圧してから、 Ga q_s の入ったポットを 290°C まで加熱し、 Ga q_s を $0.01 \sim 0.03 \text{ nm/s}$ の蒸着速度で 20 nm 蒸着した。さらに、銀を 0.1 nm/s の蒸着速度で同時に抵抗加熱法により、もう一方のモリブデンポットからマグネシウムを 1.4 nm/s の蒸着速度で蒸着し始めた。上記条件でマグネシウムと銀の混合金属電極を発光層の上に 150 nm 積層蒸着し、対向電極とした。

【0088】実施例12

$25 \text{ mm} \times 75 \text{ mm} \times 1.1 \text{ mm}$ のガラス基板上にITOを蒸着法にて 100 nm の厚さで製膜したものを透明支持基板とした。この基板をイソプロピルアルコール中にて5分間、さらに純水中にて5分間超音波洗浄を行ない次いでUVオゾン洗浄を(株)サムコインターナショナル研究所製の装置にて10分間行った。この透明支持基板を市販の蒸着装置(日本真空技術(株)製)の基板ホルダーに固定しモリブデン製の抵抗加熱ポットにN, N'-ビス(3-メチルフェニル)-N, N'-ジフェニル-(1, 1'-ビフェニル)-4, 4'-ジアミン(TPD)を 200 mg 入れ、また違うモリブデン製ポットに4, 4'-ビス(2, 2'-ジフェニルビニル)ビフェニル(DPVB1)を 200 mg 入れて真空槽を $1 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ まで減圧した。その後TPD入りの前記ポットを $215 \sim 220^\circ\text{C}$ まで加熱し、TPDを蒸着速度 $0.1 \sim 0.3 \text{ nm/s}$ で透明支持基板上に蒸着して、膜厚 60 nm の正孔注入層を製膜させた。この時の基板温度は室温であった。これを真空槽より取り出すことなく、正孔注入層の上に、もう一つのポットより(DPVB1)を発光層として 40 nm 積層蒸着した。蒸着条件はポット温度が 240°C で蒸着速度は $0.1 \sim 0.3 \text{ nm/s}$ 、基板温度は室温であった。これ真空槽より取り出し、上記発光層の上にステンレススチール製のマスクを設置し、再び基板ホルダーに固定した。次にモリブデン製ポットにトリス(8-ヒドロキシキノリノール)インジウム(In q_s : イオン化エネルギー 5.5 eV) を 200 mg 入れて真空槽に蒸着した。さらに、モリブデン製の抵抗加熱ポットにマグネシウムリボン 1 g を入れ、また違うタングステン製バスケットに銀ワイヤーを 500 mg 入れ蒸着した。その後、真空槽を $1 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ まで減圧してから、 In q_s の入ったポットを 315°C まで加熱し、 In q_s を $0.01 \sim 0.03 \text{ nm/s}$ の蒸着速度で 20 nm 蒸着した。さらに、銀を 0.1 nm/s の蒸着速度で同時に抵抗加熱法により、もう一方のモリブデンポットからマグネシウムを 1.4 nm/s の蒸着速度で蒸着し始めた。上記条件でマグネシウムと銀の混

合金電極を発光層の上に 150 nm 積層蒸着し、対向電極とした。

【0089】実施例13

$25 \text{ mm} \times 75 \text{ mm} \times 1.1 \text{ mm}$ のガラス基板上にITOを蒸着法にて 100 nm の厚さで製膜したものを透明支持基板とした。この基板をイソプロピルアルコール中にて5分間、さらに純水中にて5分間超音波洗浄を行ない次いでUVオゾン洗浄を(株)サムコインターナショナル研究所製の装置にて10分間行った。この透明支持基板を市販の蒸着装置(日本真空技術(株)製)の基板ホルダーに固定しモリブデン製の抵抗加熱ポットにN, N'-ビス(3-メチルフェニル)-N, N'-ジフェニル-(1, 1'-ビフェニル)-4, 4'-ジアミン(TPD)を 200 mg 入れ、また違うモリブデン製ポットに4, 4'-ビス(2, 2'-ジフェニルビニル)ビフェニル(DPVB1)を 200 mg 入れて真空槽を $1 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ まで減圧した。その後TPD入りの前記ポットを $215 \sim 220^\circ\text{C}$ まで加熱し、TPDを蒸着速度 $0.1 \sim 0.3 \text{ nm/s}$ で透明支持基板上に蒸着して、膜厚 60 nm の正孔注入層を製膜させた。この時の基板温度は室温であった。これを真空槽より取り出すことなく、正孔注入層の上に、もう一つのポットより(DPVB1)を発光層として 40 nm 積層蒸着した。蒸着条件はポット温度が 240°C で蒸着速度は $0.1 \sim 0.3 \text{ nm/s}$ 、基板温度は室温であった。これ真空槽より取り出し、上記発光層の上にステンレススチール製のマスクを設置し、再び基板ホルダーに固定した。次にモリブデン製ポットにトリス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリノール)アルミニウム(Al (mq)_s : イオン化エネルギー 5.55 eV) を 200 mg 入れて真空槽に蒸着した。さらに、モリブデン製の抵抗加熱ポットにマグネシウムリボン 1 g を入れ、また違うタングステン製バスケットに銀ワイヤーを 500 mg 入れ蒸着した。その後、真空槽を $1 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ まで減圧してから、 Al (mq)_s の入ったポットを 300°C まで加熱し、 Al (mq)_s を $0.01 \sim 0.03 \text{ nm/s}$ の蒸着速度で 20 nm 蒸着した。さらに、銀を 0.1 nm/s の蒸着速度で同時に抵抗加熱法により、もう一方のモリブデンポットからマグネシウムを 1.4 nm/s の蒸着速度で蒸着し始めた。上記条件でマグネシウムと銀の混合金属電極を発光層の上に 150 nm 積層蒸着し、対向電極とした。

【0090】実施例14

$25 \text{ mm} \times 75 \text{ mm} \times 1.1 \text{ mm}$ のガラス基板上にITOを蒸着法にて 100 nm の厚さで製膜したものを透明支持基板とした。この基板をイソプロピルアルコール中にて5分間、さらに純水中にて5分間超音波洗浄を行ない次いでUVオゾン洗浄を(株)サムコインターナショナル研究所製の装置にて10分間行った。この透明支持基板を市販の蒸着装置(日本真空技術(株)製)の基板ホルダーに固定しモリブデン製の抵抗加熱ポットにN,

51

N'-ビス(3-メチルフェニル)-N,N'-ジフェニル-(1,1'-ビフェニル)-4,4'-ジアミン(TPD)を200mg入れ、また違うモリブデン製ポートに4,4'-ビス(2,2'-ジフェニルビニル)ビフェニル(DPVB1)を200mg入れて真空槽を 1×10^{-4} Paまで減圧した。その後TPD入りの前記ポートを215~220℃まで加熱し、TPDを蒸着速度0.1~0.3 nm/sで透明支持基板上に蒸着して、膜厚60 nmの正孔注入層を製膜させた。この時の基板温度は室温であった。これを真空槽より取り出すことなく、正孔注入層の上に、もう一つのポートより(DPVB1)を発光層として40 nm積層蒸着した。蒸着条件はポート温度が240℃で蒸着速度は0.1~0.3 nm/s、基板温度は室温であった。これ真空槽より取り出し、上記発光層の上にステンレススチール製のマスクを設置し、再び基板ホルダーに固定した。次にモリブデン製ポートにトリス(2-メチル-8-ヒドロキシキノール)インジウム(In(mq)) : イオン化エネルギー5.5 eV)を200mg入れて真空槽に蒸着した。さらに、モリブデン製の抵抗加熱ポートにマグネシウムリボン1 gを入れ、また違うタングステン製バスケット

52

に銀ワイヤーを500mg入れ蒸着した。その後、真空槽を 1×10^{-4} Paまで減圧してから、In(mq)の入ったポートを315℃まで加熱し、In(mq)を0.01~0.03 nm/sの蒸着速度で20 nm蒸着した。さらに、銀を0.1 nm/sの蒸着速度で同時に抵抗加熱法により、もう一方のモリブデンポートからマグネシウムを1.4 nm/sの蒸着速度で蒸着し始めた。上記条件でマグネシウムと銀の混合金属電極を発光層の上に150 nm積層蒸着し、対向電極とした。

【0091】比較例1~8

一度真空層から取り出し、再度、それぞれマグネシウムと銀のポートとともに真空層内に設置し、実施例1と同じ条件でマグネシウムと銀の混合金属電極を蒸着したこと以外は、実施例1と同様にEL素子を作製した。

【0092】比較例9

発光層30 nm、接着層30 nmとしたこと以外は、実施例2と同様にEL素子を作製した。初期特性は第1表に示す通りであった。

【0093】

【表1】

第1表

	発光色	均一性	効率 (lm/W)
実施例1	青	○	0.8
実施例2	青	○	0.7
実施例3	青	○	0.7
実施例4	青	○	0.7
実施例5	青	○	0.4
実施例6	青	○	0.6
実施例7	青緑	○	0.4
実施例8	青	○	0.4
実施例9	青	○	0.5
実施例10	青	○	0.3
実施例11	青	○	0.8
実施例12	青	○	1.5
実施例13	青	○	0.5
実施例14	青	○	0.8
比較例1	青	×	0.1
比較例2	青	×	0.4
比較例3	青	×	0.5
比較例4	青	×	0.4
比較例5	青	×	0.01
比較例6	青	×	0.6
比較例7	青緑	×	0.01
比較例8	青	×	0.1
比較例9	青緑	○	0.3

【0094】均一性：素子を $100\text{cd}\cdot\text{m}^{-2}$ の輝度に発光させ、輝度計（CS-100、ミノルタカメラ（株）製）を用いて発光面を観察し、以下のように評価した。

×：観察領域に、直径 $10\mu\text{m}$ 以上の無発光領域、若しくは色むらがある。

○：観察領域が均一発光（直径 $10\mu\text{m}$ 以上の無発光領域もしくは色むらなし）である。

効率：素子を $100\text{cd}\cdot\text{m}^{-2}$ の輝度に発光させたときの変換効率を示す。

この評価を行った後、大気中にて、それらの素子に、ITOを陽極、金属電極を陰極として、直流電界を $0\text{V}/\text{cm}$ から $1.3\times 10^6\text{V}/\text{cm}$ まで $4.2\times 10^4\text{V}/\text{cm}$ 間隔で2秒ずつ印加し、電圧電流特性を測定しながら、エージングを行った。さらに、窒素中にて、初期輝度 $100\text{cd}\cdot\text{m}^{-2}$ からエージングを10分間行った。

このように処理した素子を、窒素中にて、直流電流駆動にて、初期輝度 $100\text{cd}\cdot\text{m}^{-2}$ に設定し、24時間連続発光させた。この後、前記と同様、輝度計を用いて評価した。実施例は、いずれも均一発光するのに対し、比較例1～8は無発光領域が拡大し、比較例9は、色むらが大きくなった。この時の輝度を第2表に示す。

【0095】

【表2】

55
第2表

	輝度 (cd/m ²)
実施例 1	7 0
実施例 2	4 0
実施例 3	5 0
実施例 4	5 5
実施例 5	4 0
実施例 6	4 0
実施例 7	4 0
実施例 8	6 5
実施例 9	5 0
実施例 10	4 0
実施例 11	6 0
実施例 12	6 0
実施例 13	5 0
実施例 14	6 0
比較例 1	1 0
比較例 2	1 5
比較例 3	1 5
比較例 4	1 0
比較例 5	1
比較例 6	1 5
比較例 7	5
比較例 8	1 0
比較例 9	3 0

56

【0096】以上に示したように、実施例は、本発明の請求内容の素子構成であり、比較例は接着層を除いた素子構成であり、例の番号が同じものは発光材料が同じである。実施例の素子構成から青色発光を保持したまま発光効率が向上し劣化が抑制されていることがわかる。さらに、実施例2と比較例9を比べると青系統発光を保持するためには、接着層の膜厚を発光層の膜厚より薄くすることが効率的であることがわかる。

【0097】

- 10 【発明の効果】本発明の有機EL素子によれば、発光の面内均一性の向上を図ることができると同時に初期輝度低下を抑えることができ、従って、素子の微細な加工が可能であり、歩止まりの向上、さらには高寿命が可能となった。よって、本発明の有機EL素子は、各種発光材料として、有効な利用が期待される。

20

30